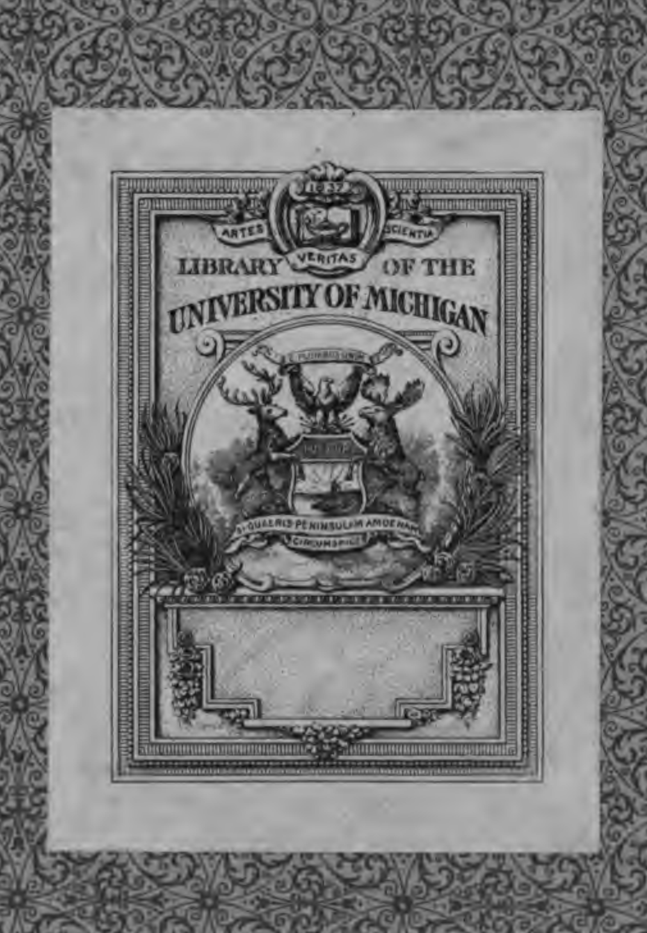






1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



[redacted]

1905

Ausführliches Handbuch

der

PHOTOGRAPHIE

von

Hofrat Dr. **Josef Maria Eder.**

Mit über 2000 Abbildungen und zahlreichen Tafeln.

Erster Band, zweiter Teil.

Dritte gänzlich umgearbeitete und vermehrte Auflage.

Halle a. S.

Verlag von Wilhelm Knapp.

1906.

[redacted]

PHOTOCHEMIE

(die chemischen Wirkungen des Lichtes)

von

Hofrat Dr. **Josef Maria Eder,**

korr. Mitglied der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien, Direktor der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt und o. ö. Professor an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.

Mit 51 Abbildungen.

Dritte gänzlich umgearbeitete und vermehrte Auflage.

Halle a. S.
Verlag von Wilhelm Knapp.
1906.

Vorwort.

Mein Werk über die chemischen Wirkungen des Lichtes erscheint in gänzlicher Umarbeitung nunmehr in der 3. Auflage. Als ich vor zwanzig Jahren an die Herausgabe einer übersichtlichen Schilderung der photochemischen Erscheinungen ging, diente mir als Vorarbeit der von mir über Einladung des Professor Hermann von Fehling in Braunschweig für sein „Neues Handbuch der Chemie“ 1885 verfaßte Artikel „Chemische Wirkungen des Lichtes“. In erweiterter Form lag dieser Artikel der 1. Auflage (1886) und der 1891 folgenden 2. Auflage meiner „Photochemie“ im I. Bande meines „Ausführlichen Handbuches der Photographie“ zu Grunde.

An der Wende des 19. Jahrhunderts wurde unsere Kenntnis der chemischen Wirkungen der strahlenden Energie wesentlich erweitert und der Zusammenhang der photochemischen Erscheinungen mit den Ergebnissen der neuen chemisch-physikalischen Forschungen wenigstens bei einzelnen photochemischen Prozessen erkannt, wenn wir auch noch weit davon entfernt sind, ein abgeschlossenes System der Beeinflussung chemischer Reaktionen durch strahlende Energie aufstellen zu können. Um so wichtiger erscheint es, das tatsächliche Bebachtungsmaterial genau kennen zu lernen. Deshalb war ich bemüht, die Ergebnisse der experimentellen Forschung möglichst vollständig zu schildern, weil es sich nicht voraussehen läßt, welche der zahlreichen, in ihrem innersten Wesen noch immer nicht aufgeklärten photochemischen Phänomene bei späterer theoretischer Forschung und bei praktisch-technischen Arbeiten von Bedeutung sein werden. Die in einer weitläufigen Literatur zerstreuten, noch in keinem Werke zusammenfassend geschilderten Ergebnisse theoretischer und praktischer Forschung auf diesem Gebiete versuchte ich tunlichst erschöpfend wiederzugeben und auf Grund meiner eigenen Untersuchungen kritisch zu sichten und zu ergänzen.

[redacted]

Vorwort.

Mein Werk über die chemischen Wirkungen des Lichtes erscheint in gänzlicher Umarbeitung nunmehr in der 3. Auflage. Als ich vor zwanzig Jahren an die Herausgabe einer übersichtlichen Schilderung der photochemischen Erscheinungen ging, diente mir als Vorarbeit der von mir über Einladung des Professor Hermann von Fehling in Braunschweig für sein „Neues Handbuch der Chemie" 1885 verfaßte Artikel „Chemische Wirkungen des Lichtes". In erweiterter Form lag dieser Artikel der 1. Auflage (1886) und der 1891 folgenden 2. Auflage meiner „Photochemie" im I. Bande meines „Ausführlichen Handbuches der Photographie" zu Grunde.

An der Wende des 19. Jahrhunderts wurde unsere Kenntnis der chemischen Wirkungen der strahlenden Energie wesentlich erweitert und der Zusammenhang der photochemischen Erscheinungen mit den Ergebnissen der neuen chemisch-physikalischen Forschungen wenigstens bei einzelnen photochemischen Prozessen erkannt, wenn wir auch noch weit davon entfernt sind, ein abgeschlossenes System der Beeinflussung chemischer Reaktionen durch strahlende Energie aufstellen zu können. Um so wichtiger erscheint es, das tatsächliche Bebachtungsmaterial genau kennen zu lernen. Deshalb war ich bemüht, die Ergebnisse der experimentellen Forschung möglichst vollständig zu schildern, weil es sich nicht voraussehen läßt, welche der zahlreichen, in ihrem innersten Wesen noch immer nicht aufgeklärten photochemischen Phänomene bei späterer theoretischer Forschung und bei praktisch-technischen Arbeiten von Bedeutung sein werden. Die in einer weitläufigen Literatur zerstreuten, noch in keinem Werke zusammenfassend geschilderten Ergebnisse theoretischer und praktischer Forschung auf diesem Gebiete versuchte ich tunlichst erschöpfend wiederzugeben und auf Grund meiner eigenen Untersuchungen kritisch zu sichten und zu ergänzen.

Die angewandte Photographie und Reproduktionstechnik fußt auf photochemischen Prozessen und deshalb habe ich die zahlreichen Anknüpfungspunkte zwischen Theorie und Praxis sorgsam hervorgehoben. Ich hoffe dadurch die Benutzung des vorliegenden Werkes für den Photographen erleichtert zu haben.

Auch die neu entdeckten unsichtbaren Strahlenarten, wie Kathoden-, Röntgen-, Radiumstrahlen usw., die in ihrer letzten Ursache noch nicht aufgeklärten, jedoch auf photographische Platten stark wirkenden Metallstrahlen, die photoelektrischen Erscheinungen, wurden in Kürze in die vorliegende „Photochemie“ aufgenommen, weil derartige Erscheinungen in vielen Fällen neben reinen Lichtwirkungen auftreten und der Photochemiker in der Lage sein muß, mit ihnen rechnen zu können.

Wien, im Februar 1906.

Der Verfasser.

Inhalt.

ERSTES KAPITEL.

ALLGEMEINES ÜBER DAS LICHT.

Das Licht ist eine Wellenbewegung des Äthers. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß jede Bewegung im Äther das Auftreten einer besonderen Form von Energie[1]) ist. Einer periodischen Bewegung (Schwingungsbewegung) entspricht ein bestimmter Vorrat von Energie, die sich strahlenförmig von der Stelle ausbreitet, an welcher die Bewegung hervorgerufen wird. Die Strahlen sind somit Überbringer der Energie. Man nennt eine solche den Äther durchstrahlende Energie „strahlende Energie“ und rechnet dazu die Lichterscheinungen,[2]) ferner spricht man von Wärmestrahlen, von Strahlen elektrischer und magnetischer Kraft usw.

Da das Licht eine Art von Energie ist, so gilt für dasselbe auch der Satz der Erhaltung der Energie, nach welchem keine Energie verloren geht, ohne daß äquivalente Mengen anderer Energien entstehen.

Die Sonne und die von ihr ausgesandte strahlende Energie ist für uns in letzter Linie die ursprüngliche Quelle, aus der alle Arbeit, alle Wärme, alle Elektrizität und alle chemischen Erscheinungen an der Erdoberfläche stammen. Die Sonne überträgt ihre Energie auf die Wasserfälle, indem sie das Meerwasser erwärmt und in Dampf verwandelt (Regenbildung). Sie überträgt ihre Energie auf Vegetabilien, indem sie durch Einwirkung ihrer Strahlen die Kohlensäure der Luft zersetzt und den Pflanzenorganismus aufbaut (s. S. 54), die Pflanzen aber gehen allmählich im Erdboden in fossile Kohle über, mit welchem wir unsere Dampfmaschinen heizen; die Pflanzen werden im Körper der Tiere, welchen sie als Nahrungsmittel dienen, in Muskeln umgewandelt und auf diese Weise wird uns Sonnenenergie indirekt, z. B. als Arbeit der Pferde usw., nutzbar. Freilich geht auf diesem Wege, wie leicht einzusehen, ein großer Teil der Sonnenenergie scheinbar verloren. So muß beispiels-

---

1) Energie ist bekanntlich die Fähigkeit Arbeit zu leisten, wobei wir unter Arbeit ganz allgemein irgend eine Zustandsänderung verstehen. Wir sprechen von mechanischer und chemischer Energie, von der Energie des Lichtes, der Wärme, der Elektrizität.

2) Vergl. Chwolson, Lehrbuch d. Physik. 1904. Bd. II, S. 147. — Insbesondere auch Januschke, Das Prinzip der Erhaltung der Energie und seine Anwendung in der Naturlehre. 1897.

weise dem Wasser, um es zu verdampfen, die ganze latente Verdampfungswärme zugeführt werden, die ihm bei seiner Kondensation zu flüssigem Wasser wieder entzogen wird und ein erheblicher Teil des in den Bergregionen kondensierten Wassers kann teils aus praktischen Gründen, teils weil es im Erdboden versickert, endlich aber auch deshalb nicht nutzbar gemacht werden, weil es auf seinem Wege talabwärts neuerdings verdampft, so daß die Versuche, die strahlende Energie der Sonne unmittelbar auszunützen, alle Beachtung verdienen. Die strahlende Energie der Sonne ist also die einzige Quelle, aus welcher eine Vermehrung des Energieinhaltes unserer Erde erfolgen kann und ebenso ist auch die Ausstrahlung der Erde in den Weltraum die einzige Ursache eines Energieverlustes derselben (Jüptner). Niemals wird aber Energie vernichtet, sie wird nur übertragen und in andere Formen der Energie umgewandelt.

Die von einem Punkt eines leuchtenden Körpers ausgehenden Lichtwirkungen pflanzen sich in isotropen (d. i. nach allen Richtungen hin gleichbeschaffenen) Mitteln (Medien) in geraden Linien, den Lichtstrahlen, nach allen Richtungen mit gleicher Geschwindigkeit fort.

Das Licht geht durch die Luft, durch feste und flüssige Körper (falls sie „durchsichtig" sind), es geht aber auch durch den leeren Raum (Unterschied vom Schalle, der nicht durch den leeren Raum geht).

Die Geschwindigkeit des Lichtes im leeren Raume (Vakuum) beträgt rund 300000 Kilometer pro Sekunde. In durchsichtigen Medien findet eine Verlangsamung statt und zwar für das violette Licht stärker als für das rote. Das Verhältnis der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum gegen die der betreffenden Substanz ist gleich dem Brechungsexponenten des Lichtes.[1])

Da sich bei dem geradlinigen Fortschreiten der Strahlen die Lichtwirkung auf Kugelflächen von immer größerem Halbmesser ausbreitet, deren Oberflächen sich wie die Quadrate ihrer Halbmesser verhalten, so wird eine gegebene Fläche durch senkrecht auffallende Strahlen in demselben Verhältnis weniger intensiv beleuchtet, in welchem das Quadrat ihrer Entfernung von der Lichtquelle zunimmt oder die Helligkeit (Intensität der Strahlung) des Lichtes ist umgekehrt proportional der Entfernung von der Lichtquelle.

Es ist nicht gleichgültig, ob das Licht senkrecht oder schief die Oberfläche des beleuchteten Körpers trifft. Nennen wir den Winkel der Flächennormale mit dem auffallenden Lichtstrahl α, so ist leicht ersichtlich, daß die Beleuchtungsstärke dem cos α proportional ist, da sich ja das Licht auf einen um so kleineren Raum zusammendrängt, je kleiner der Winkel α ist. Wir können demnach für die Beleuchtungsstärke B einer ebenen Fläche die Formel

$$B = \frac{C \cos \alpha}{r^2}$$

aufstellen, wenn r die Entfernung der Lichtquelle von der beleuchteten Fläche ist.

---

1) So z. B. ist die Lichtgeschwindigkeit in Luft = 299920, im Wasser = 225000, in Crownglas = 196000, und die dazu gehörigen Brechungsexponenten = 1,00, 1,3337 und 1,53.

Die Größe C hängt nur von der Natur der Lichtquelle ab. Hierfür lehrt nun die Erfahrung, daß auch die Menge des ausgesandten Lichtes dem Cosinus des Winkels β proportional ist, welchen der ausgesandte Strahl mit der Normalen jenes Flächenstückes einschließt, von wo er seinen Ausgang nimmt. Die Beleuchtungsstärke wird sich daher durch folgende Gleichung darstellen lassen

$$B = \frac{L \cos \alpha \cos \beta}{r^2},$$

wobei wir L die Lichtstärke der Flächeneinheit des leuchtenden Körpers nennen können. Durch die Wahl der Entfernung der Lichtquelle und der Neigung des auffallenden Lichtes ist es leicht, eine Beleuchtung von bestimmter Stärke herzustellen.[1]) Es beruht darauf die Vergleichung der Intensitäten verschiedener Lichtquellen, die Photometrie.

Kommt Licht bei seiner Ausbreitung an die Grenzfläche zweier verschiedener Medien, so kehrt an derselben ein Teil in das erste Medium zurück, das Licht wird reflektiert (Reflexion), während der andere Teil in das zweite Medium eindringt und hierbei im allgemeinen von seiner ursprünglichen Richtung abgelenkt, gebrochen wird (Brechung des Lichtes). Mit der Brechung geht Hand in Hand die Zerlegung des Lichtes in verschiedene, sogenannte homogene Sorten (Zerstreuung oder Dispersion), die sich durch die Farbe voneinander unterscheiden und durch weitere Brechung nicht mehr zerlegt werden.

In vielen, meist kristallinischen Substanzen (z. B. Kalkspat oder andere anisotrope Medien) entsprechen jedem auffallenden Strahl homogenen Lichtes zwei gebrochene Strahlen, die sich im allgemeinen nach verschiedenen Richtungen fortpflanzen, eine Erscheinung, die als Doppelbrechung bezeichnet wird.

Während seiner Fortpflanzung durch ein Medium kann das Licht entweder nahezu ungeschwächt bleiben, und dann heißt das Medium durchsichtig, oder es kann teilweise, ja auch vollständig verschwinden, wie dies in den durchscheinenden und undurchsichtigen Mitteln der Fall ist. Eine scharfe Grenze läßt sich zwischen diesen drei Kategorien von Medien nicht ziehen, indem einerseits als durchsichtig bezeichnete Körper in Schichten von großer Dicke undurchsichtig, andererseits undurchsichtige in Schichten von geringer Dicke durchscheinend werden. Außer den undurchsichtigen Körpern, welche im allgemeinen kein Licht durchlassen, gibt es auch solche, welche nur bestimmte Lichtstrahlen durchlassen, andere aber nicht.

Stellt sich ein undurchsichtiger Körper den Lichtstrahlen entgegen, so verursacht er die Entstehung eines Schattens, nämlich

---

1) Vergl. die sehr gute Darstellung von G. Jäger, Licht und Wärme (Sammlung Göschen Nr. 77. 1905. S. 6).

eines Raumes, in welchen das Licht bei der Anwesenheit des Körpers nicht gelangen kann.

Gehen die Lichtstrahlen unmittelbar am Rande undurchsichtiger Körper vorbei, so erregen sie auch elementare Lichtwellen mit kleinen Abweichungen von der ursprünglichen geradlinigen Richtung und geben hierdurch zu den Beugungs- oder Diffraktionserscheinungen Anlaß.

Die Erscheinung, daß das Licht bei seiner Fortpflanzung durch ein Medium an Intensität abnimmt (verschluckt wird), bezeichnet man als Absorption des Lichtes. Da hierbei die in dem Lichte vorhandene Energie nicht vernichtet, sondern nur in Energie anderer Art umgewandelt werden kann, so treten bei der Absorption Wärmeerscheinungen, zuweilen neben diesen auch chemische Wirkungen, elektrische Erscheinungen oder Lichterscheinungen anderer Art als die ursprünglichen (Phosphoreszenz, Fluoreszenz) auf.

Zur Erklärung der Lichterscheinungen stellten Huygens (1690), dann Young und Fresnel im Anfang des 19. Jahrhunderts die Undulationstheorie auf, in welcher das Licht als schwingende Bewegung der Teilchen eines hypothetischen, alle Räume erfüllenden, ungemein subtilen elastischen Mediums, des Äthers, angesehen wird. Längs eines Lichtstrahles geraten nach dieser Theorie die Ätherteilchen in eine ähnliche Bewegung, wie sie den Teilchen eines frei herabhängenden Fadens durch regelmäßige Erschütterungen an dem oberen Ende erteilt wird. Dabei beschreiben die einzelnen Teilchen um ihre ursprüngliche Ruhelage Bahnen, deren jede in eine zur Fortpflanzungsrichtung senkrechte Ebene fällt. Infolge dieser Bewegung kommen die ursprünglich in einer geraden Linie (s. Fig. 1, AB) angeordneten Teile in eine Wellenlinie (mm', nn', pp'..) zu liegen, und diese Wellenbewegung ist es, welche sich im Lichtstrahl fortpflanzt, ohne daß die einzelnen Teilchen des Äthers sich weit von ihrer Ruhelage entfernen.

Fig. 1.

Einen Lichtstrahl, in welchem die Ätherteilchen in geraden und in einer und derselben Ebene liegenden Linien ihre Schwingungen vollführen, nennt man geradlinig- oder plan-polarisiert, und in analoger Weise spricht man von elliptisch- oder zirkular-polarisierten Strahlen, wenn die Ätherteilchen elliptische oder kreisförmige Bahnen beschreiben (Polarisation). Im natürlichen, unpolarisierten Licht kommen alle Arten polarisierter Strahlen in gleichmäßiger Mischung vor.



Das Licht der meisten Lichtquellen weist zwar keine Polarisation auf, nimmt aber häufig eine solche an, nachdem es bestimmte Vorgänge der Reflexion, Brechung, Absorption usw. durchgemacht hat. — Läßt man einen Lichtstrahl z. B. auf eine Spiegelglasplatte, auf eine Wasseroberfläche fallen, so zeigt es sich, daß der reflektierte Strahl teilweise **polarisiert** ist. Auch beim Passieren eines trüben Mediums wird das Licht polarisiert; das durch ein trübes Medium hindurchgelassene Licht besteht hauptsächlich aus roten und gelben Strahlen (langwelligem Lichte), während das kurzwellige Licht (Blau und Violett) zerstreut wird; das zerstreute blaue Himmelslicht zeigt gleichfalls eine Polarisation.

In einem Strahl homogenen Lichtes kehren die Teilchen nach Ablauf einer bestimmten Zeit, der Schwingungsdauer (Schwingungszahl), immer wieder mit gleicher Geschwindigkeit an denselben Ort zurück. Diese Zeit ist für die verschiedenen Arten homogenen Lichtes verschieden, so daß die Strahlen, welche sich subjektiv durch die Farbe unterscheiden, objektiv durch die Schwingungsdauer ihrer Teile verschieden sind. Im zusammengesetzten Licht, wie es von den meisten glühenden Körpern ausgesendet wird, kommen Strahlen von sehr verschiedener Schwingungsdauer vor, die sich nur im leeren Raum mit gleicher Geschwindigkeit, in Körpern hingegen etwas langsamer und je nach der Schwingungsdauer mit verschiedener Geschwindigkeit fortpflanzen. Die Strecke, um welche sich homogenes Licht während der Schwingungsdauer fortpflanzt, heißt die Wellenlänge desselben. Bei einem geradlinig polarisierten Lichtstrahl ist sie durch zwei solche Teilchen (wie m und p) begrenzt, die ihre Schwingungen in vollständig gleicher Weise vollführen, also gleichzeitig und nach derselben Richtung hin die Ruhelage passieren und gleichzeitig ihren größten Ausschlag erreichen. Je größer die Intensität des Lichtes ist, um so größer ist die Energie (lebendige Kraft) der Schwingungen und um so weiter entfernen sich die schwingenden Teile von ihrer Ruhelage, weshalb man die Lichtintensität dem Quadrat der Amplitude, d. i. des größten Ausschlages der Teilchen, proportional setzt.

Unser Auge unterscheidet außer Hell und Dunkel verschiedene Farben. Der Grund der Verschiedenheit in der Farbe ist eine Verschiedenheit der Wellenlänge des Lichtes. Dem roten Lichte entspricht eine verhältnismäßig große, dem gelben, grünen, blauen und violetten Lichte eine absteigend geringere Wellenlänge. Ätherschwingungen von längerer Wellenlänge als zirka 800 Milliontel Millimeter sind dem menschlichen Auge nicht mehr sichtbar, aber sie sind noch als Wärmewirkung erkennbar; kürzere Ätherwellen als zirka 400 Milliontel Millimeter sind ebenfalls unsichtbar, aber rufen chemische Wirkungen auf photographischen Platten usw. hervor, sowie Phosphoreszenz- oder

Fluoreszenzerscheinungen. Aus der Wellenlänge des Lichtes (λ) und seiner Fortpflanzungsgeschwindigkeit (v) ergibt sich ohne weiteres seine Schwingungszahl (N) in der Zeiteinheit (Sekunde), nach der Formel

$$\lambda = \frac{v}{N}.$$

Lichtstrahlen, die sich längs derselben Geraden fortpflanzen, geben zu den Interferenzerscheinungen Anlaß. Sie verstärken oder schwächen sich gegenseitig in ihrer Intensität, je nachdem gleichzeitig die Bewegung der Ätherteilchen in beiden Strahlen nach der gleichen oder entgegengesetzten Richtung stattfinden soll, ja es kann sogar ein vollständiges Aufhören der Ätherbewegung, also Dunkelheit eintreten, wenn die Ätherteilchen in beiden Strahlen zu gleich intensiven, aber entgegengesetzt gerichteten Bewegungen angeregt werden. Kommen zwei Strahlen von ursprünglich gleichem Schwingungszustand wieder zusammen, nachdem sie vorher verschiedene Wege zurückgelegt, so werden sie sich nach dem Gesagten verstärken oder vernichten, je nachdem ihre Wege sich um ein gerades oder ungerades Vielfaches halber Wellenlängen unterscheiden. Experimente solcher Art boten die Mittel dar, die Wellenlängen und bei der bekannten Fortpflanzungsgeschwindigkeit auch die Schwingungsdauer der homogenen Lichtsorten zu bestimmen.

Im elektrischen Bogenlichte, insbesondere im elektrischen Funken von Entladungen eines Ruhmkorffschen Induktionsapparates kommen Lichtstrahlen von noch kürzerer Wellenlänge als im Sonnenlichte vor; auf photographischem Wege sind Strahlen bis zur Wellenlänge von 200 Milliontel Millimeter und noch geringerer Länge leicht nachweisbar; diese kurzwelligen Lichtstrahlen gelangen nicht zur Erde, weil sie von der Atmosphäre stark absorbiert werden. Bei Anwendung von luftleeren Spektralapparaten (Schumanns Vakuumspektrograph) sind im Funkenspektrum von Dämpfen und Gasen Wellenlängen bis ungefähr 100 Milliontel Millimeter auf photographischem Wege nachweisbar,[1]) treten jedoch für gewöhnlich nicht in die Erscheinung.

Nach der oben erwähnten Undulationstheorie entsteht das Licht durch schwingende Bewegung (Wellenbewegung) des Äthers.

---

1) Zur Photographie des Ultraviolett kleinster Wellenlänge ist nicht nur die atmosphärische Luft wegen ihrer geringen Durchlässigkeit für solche Strahlen zu vermeiden, sondern es müssen auch bindemittelfreie Bromsilberschichten verwendet werden, da Gelatine eine große Absorption für das äußerste Ultraviolett besitzt (V. Schumann [Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. 1893. Bd. 102, Abt. 2a]). Glaslinsen sind für solche Versuche nicht brauchbar, sondern solche aus Bergkristall oder Flußspat.

[redacted]

Wellenlänge und Schwingungszahlen des Lichtes im Sonnenspektrum.

	Region des Spektrums	Name der Fraunhoferschen Linie	Element	Wellenlänge in Milliontel Millimeter (Mikromillimeter) $\mu\mu$	Schwingungszahl in Billionen per Sekunde
Unsichtbares Spektrum	Infraroter Teil des Spektrums; Wärmespektrum	Rubens längste Wellen		24000	12,5
		Langleys "	"	15000	20
		Ψ'_2	—	2700	111
		Ψ'_1	—		
		Φ_2	—	1240	242
		Φ_1	—	1200	250
		Y	—	899,04	333,7
				898,65	334,0
		X_4	—	880,61	340,8
		X_3	—	866,14	346,2
		X_2	—	854,18	351,3
		X_1	—	849,7	353,3
		Z	—	822,64	364,5
Sichtbares Spektrum	Rot	A	O	759,40	395,2
		B	O	686,74	436,5
	Orange	C	H	656,30	457,2
	Gelb	D_1	Na	589,61	508,8
		D_2	Na	589,02	509,1
		D_3	He	587,60	510,5
	Grün	E_1	Fe	527,05	569,2
			Ca	527,04	569,2
		E_2	Fe	526,97	569,3
	Blaugrün . . .	b_1	Mg	518,38	578,9
		b_2	Mg	517,29	580,0
		b_3	Fe	516,92	580,4
			Fe	516,91	580,4
		b_4	Fe	516,77	580,5
			Mg	516,75	580,5
	Cyanblau . . .	F	H	486,15	617,1
	Indigo	G	Fe	430,81	696,3
			Ca	430,79	696,4
	Violett	*h*	H	410,18	731,3
		H	Ca	396,86	756,0
		K	Ca	393,38	762,7
Unsichtbares (photograph.) Spektrum	Ultraviolettes Spektrum	L	Fe	382,06	785,1
		M	Fe	372,78	804,6
			Fe	372,71	804,9
		N	Fe	358,13	837,7
		O	Fe	344,11	871,8
			Fe	344,07	
		P	Fe	336,13	892,6
		Q	Fe	328,69	912,6
		R	Ca	318,14	942,9
			Ca	317,94	943,5
		r	Fe	314,46	954,1
		S_1	Fe	310,08	967,4
			Fe	310,04	967,6
		S_2	Fe	310,01	967,7
		s	Fe	304,77	984,5
		T	Fe	302,12	993,0
			Fe	302,07	993,3
		t	Fe	299,45	1002,0
		U	Fe	294,80	1017,6
		Schumanns kürzeste Wellen		100	3000

In neuerer Zeit betrachtet man oft den Äther als die einzige ursprüngliche Materie.[1])

Nach W. Thomson (Lord Kelvin) ist das, was wir Materie nennen, nur der Ort der Punkte, in welchem der Äther durch wirbelartige Bewegung erregt wird. Diese Vorstellung beruht auf dem berühmten Helmholtzschen Satze, nach welchem Wirbelbewegungen in einer Flüssigkeit anziehende und abstoßende Kräfte ausüben. Nimmt man an, daß die vermeintlichen materiellen Atome nur aus solchen Wirbeln (z. B. Wirbelringen) bestehen, die sich im Lichtäther fortbewegen, so fällt die Schwierigkeit fort, die in der sonst notwendigen Annahme liegt, daß sich materielle Atome im absolut starren Lichtäther ohne wesentlichen Widerstand fortbewegen.[2])

Es ist noch nicht sehr lange her, daß man die Lehre vom Licht einerseits, von der Elektrizität und dem Magnetismus andererseits als vollkommen getrennte Gebiete betrachtete. Erst durch den genialen Engländer J. Cl. Maxwell wurde eine Theorie angebahnt, nach welcher die optischen und elektrischen Erscheinungen unter ganz denselben Gesichtspunkten betrachtet werden können. Obwohl diese Theorie wohlbegründet schon in den sechziger Jahren des 19. Jahrhunderts vollständig fertig vorlag, verschaffte sie sich doch erst in den achtziger Jahren allgemeinen Anklang. Die bis dahin bekannten optischen und elektrischen Erscheinungen ließen sich ebensogut durch die älteren Elastizitätstheorien erklären und erst den denkwürdigen Versuchen des berühmten Physikers Heinrich Hertz ist es zu verdanken, daß die Überbrückung zwischen elektrischen und optischen Erscheinungen hergestellt wurde. Was bei Maxwell nur Theorie war, wurde bei Hertz zur Tatsache. Ähnlich den Lichtwellen stellte Hertz elektrische Wellen her, mit denen er eine große Reihe von Experimenten vorzuführen imstande war, welche man bis dahin nur mit Lichtstrahlen gezeigt hatte, so daß er neben die Lichtstrahlen als vollkommen wesensgleich die „Strahlen elektrischer Kraft" setzen konnte. Trotz dieser großen Triumphe, welche die Maxwellsche Theorie des Lichtes und der Elektrizität feierte, ist es ihr jedoch nicht gelungen, in sämtliche Erscheinungen der Optik vollkommene Klarheit zu bringen, und das war der Anstoß für H. A. Lorentz, eine neue Theorie des Lichtes auszuarbeiten, wobei allerdings das Licht abermals als eine

---

1) Mendeljeff (Chem. Zentralbl. 1904. I. S. 137) und W. Acroyd (ibid. 1905. I. S. 418) betrachten den Lichtäther als ein Element von abnorm kleinem Atomgewicht.

2) Poincaré, Wissensch. u. Hypothese, Deutsch. 1904. S. 319.

elektrische Erscheinung aufgefaßt wird. Der Unterschied dieser neuen Theorie von der Maxwellschen liegt insbesondere in einer verschiedenen Auffassung des Wesens der Elektrizität.

Elektromagnetische Lichttheorie. In der Undulationstheorie des Lichtes wurden die Lichtwellen als durch elastische Schwingungen des Äthers entstanden angesehen. Es entstand für unsere Vorstellungskraft hiermit ein, man kann wohl sagen, unüberwindliches Hindernis. Die Erscheinung der Polarisation des Lichtes zeigte, daß man sich diese elastischen Schwingungen als sicher transversaler Natur vorzustellen hatte. Nun liegt es aber in der Natur aller elastischen Erscheinungen begründet, daß transversale Schwingungen nur in festen Körpern entstehen können. Damit Schwingungen eines Körpers zustande kommen, muß bei Verrückung desselben aus seiner Gleichgewichtslage eine mit der Verrückung größer werdende Kraft wirken, welche ihn in die Gleichgewichtslage zurückzuführen strebt. Das ist aber bei Flüssigkeiten und Gasen nicht der Fall. Diese setzen einer Verrückung ihrer Teilchen gar keinen Widerstand entgegen. Man mußte folglich den Äther als einen festen Körper ansehen, welcher jedoch der Bewegung der Himmelskörper keinen meßbaren Widerstand entgegensetzt. Dieser Widerspruch fand erst durch die Erkenntnis seine Lösung, daß die Lichtwellen gar nicht elastischer, sondern elektromagnetischer Natur sind.[1]) Die Beseitigung dieser Schwierigkeit bildet einen der Hauptvorzüge der elektromagnetischen Lichttheorie.

Die erste Andeutung einer Beziehung zwischen der Lichtbewegung und elektromagnetischen Vorgängen wurde darin gefunden, daß das Verhältnis der elektromagnetischen zur elektrostatischen Stromeinheit eine Größe von der Dimension einer Geschwindigkeit, und daß der Wert dieser Geschwindigkeit derjenigen der Lichtfortpflanzung gleich ist. Maxwell zeigte durch seine im Geiste Faradays durchgeführte mathematische Theorie der elektromagnetischen Erscheinungen, daß das ebengenannte Verhältnis die Geschwindigkeit darstelle, mit welcher eine elektromagnetische Störung sich im freien Raum ausbreiten müsse. Dies theoretische Resultat bildete den Grund und Boden für seine elektromagnetische Lichttheorie, in welcher das Licht als ein periodischer elektromagnetischer Vorgang angesehen wird. Die Versuche von Hertz, in erster Linie die wirkliche Herstellung schneller elektromagnetischer Schwingungen und der experimentelle Beweis ihrer wellenförmigen Ausbreitung mit einer derjenigen

---

1) Vergl. J. R. v. Geitler, Elektromagnetische Schwingungen und Wellen. Braunschweig 1905.

des Lichtes gleichen Geschwindigkeit, fernerhin die weiteren Versuche, welche das in jeder Beziehung gleiche Verhalten von Licht- und elektromagnetischen Wellen zeigten, haben die Faraday-Maxwellschen theoretischen Resultate so überzeugend bewiesen, daß an ihrer Richtigkeit Zweifel fast nicht mehr möglich sind.

Wird ein Lichtstrahl unter einem gewissen Winkel von einer spiegelnden, nichtmetallischen Fläche reflektiert, so erweist er sich als polarisiert, indem er nach der Reflexion Einseitigkeit in seinem Verhalten zeigt. Die Einfallsebene ist dabei eine Symmetrieebene seiner Eigenschaften und wird Polarisationsebene genannt. Bezüglich der Elastizitätstheorie des Lichtes entspann sich ein Streit über die Frage: Geschehen die Schwingungen der Ätherteilchen in der Polarisationsebene (Fr. Neumann) oder senkrecht dazu (Fresnel)? Diese Frage hat in dieser Form in der elektromagnetischen Theorie des Lichtes keine Bedeutung mehr, da wir wissen, daß Schwingungen in beiden Richtungen stattfinden, nämlich in der einen die Schwingungen elektrischer, in der anderen diejenigen magnetischer Kraft.[1])

Die von Helmholtz 1874 aufgestellte Theorie der Dispersion des Lichtes (Wissenschaftliche Abhandlungen, Bd. 2, S. 213) geht von der Annahme aus, daß in dem Lichtäther umschwingende ponderabele Atome eingebettet sind und daß sich zwischen Äther und Materie eine Reibungskraft geltend macht, die der Bewegung der Atome entgegenwirkt. Ausgehend von der elektromagnetischen Lichttheorie in der Annahme polarisierter Ionen entwickelte Helmholtz 1892 eine zweite Theorie (Wissenschaftliche Abhandl., Bd. 3, S. 505); diese Ionen wurden von Helmholtz, W. Thomson, Poincaré u. a. in Zusammenhang mit den Absorptionsstreifen im Spektrum gebracht (Poincaré, Wissenschaftl. Hypothesen, Deutsch. 1904, S. 315).

H. A. Lorentz stellte eine Vereinigung der alten Theorien von der Elektrizität mit der Maxwellschen Theorie her, indem er der Elektrizität wiederum eine bestimmte Substanz zugrunde legte, welche wir wieder als eine Art Fluidum betrachten können, das aber, zum Unterschied gegen die früheren Vorstellungen, ähnlich den Anschauungen, welche wir über die Materie haben, nicht bis ins Unendliche teilbar ist, sondern bei welchem wir nach fortgesetzter Teilung schließlich zu konstanten nicht mehr teilbaren Elektrizitätsmengen gelangen, die untereinander der Größe nach gleich sind und von denen man sich gleichzeitig vorstellt, daß sie mit einem bestimmten Massenquantum der gravitierenden Materie verbunden sind. Ein solches kleinstes Teilchen, welches also aus einer bestimmten Menge materieller Masse und einem bestimmten Elektrizitätsquantum zusammengesetzt ist, führt den Namen Elektron und die Theorie der elektrischen Erscheinungen, welche sich auf Grund dieser Anschauung aufbaut, nennen wir die Elektronentheorie.[2]) (Vergl. S.85.) In neuester Zeit versteht man unter „Elektron“ das Elementarquantum der Elektrizität allein, ohne zugehöriges Massenteilchen.

---

1) H. Starke, Experimentelle Elektrizitätslehre. Leipzig, B. G. Teubner 1904. S. 339.

2) Eine übersichtliche Darstellung der Elektronentheorie gab Kayser in seiner akademischen Festrede „Die Elektronentheorie“, Bonn 1903; s. insbesondere

Eine gewisse Anschaulichkeit elektromagnetischer Wellen läßt sich gewinnen aus dem Zustande des elektromagnetischen Feldes. Man kann sich dasselbe erzeugt denken durch einen geradlinigen elektrischen Strom. Die in einem Punkte des Feldes wirkenden Kräfte kommen zum Vorschein, wenn man einen Magnetpol oder einen Draht dahin bringt: Der Magnetpol wird nach der Ampèreschen Schwimmerregel in der Richtung der magnetischen Kraftlinie abgelenkt und in dem Stück eines Drahtkreises entsteht eine elektrische Induktionsströmung, wenn der Hauptstrom in seiner Stärke zu- oder abnimmt. Die elektrische Verschiebung (Induktion) ist mit dem Hauptstrom parallel, die magnetische Verschiebung dazu normal gerichtet; beide Kraftrichtungen sind zum Perpendikel auf den Hauptstrom normal, also transversal. Solche magnetischen und elektrischen Kräfte sind in jedem Punkte des Kraftfeldes vorhanden. Sie sind Schwankungen unterworfen, wenn der Hauptstrom schwankt. In diesem Falle entstehen „elektromagnetische Schwingungen“, die in ihrer Aufeinanderfolge ebenso Wellen bilden wie elastische Schwingungen. Wird nun der gedachte elektrische Hauptstrom fortgesetzt geschlossen und unterbrochen, so gehen von ihm aus elektromagnetische Wellen. Die rasch bewegten Elektronen in einer Lichtquelle sind als elektrische Ströme zu betrachten, von welchen die elektromagnetischen Wellen als Lichtstrahlen ausgehen.

Es würde zu weit führen, auf die Einzelheiten der elektromagnetischen Theorie des Lichtes uns einzulassen,[1]) welche ebenso wie die Äthertheorie des Lichtes mannigfache Schwierigkeiten darbietet.

Die als Licht in die Erscheinung tretende Form von strahlender Energie (Lichtenergie) kann in andere Formen der Energie übergeführt werden, z. B. wird die strahlende Lichtenergie von der Oberfläche eines mit Ruß geschwärzten Körpers absorbiert und in Wärme verwandelt (thermische Wirkung des Lichtes). Dieser Satz, die Möglichkeit der Überführung einer Form der Energie in eine andere, gilt für alle mechanischen, thermischen, elektrischen, optischen, magnetischen und chemischen Erscheinungen.

Lorentz in seinem Artikel über Elektronentheorie in der „Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften“; dann C. H. Wind, „Elektronen und Materie“ (Physik. Zeitschr. 1905. S. 485). — Vergl. ferner Poincaré, „Wissenschaftliche Hypothesen“ 1904. S. 316. — Eine populäre Schilderung über Elektronentheorie und das Zeeman-Phänomen gab G. Jäger in den Schriften des „Vereins zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse in Wien“ 1903. S. 215. Das Zeemansche Phänomen (im Jahre 1896 beschrieben) besteht darin, daß einfache Linien des Spektrums eines Elementes durch Einwirkung eines Magneten in zwei oder mehrere Linien gespalten werden.

1) Die Erklärung der Fortpflanzung, Reflexion, Brechung usw. des Lichtes würde ins Gebiet der mathematischen Physik führen: Es wären Folgerungen, Transformationen der Maxwell-Herzschen Gleichungen des elektromagnetischen Feldes, welche z. B. in Januschkes „Prinzip der Erhaltung der Energie“ (1897) elementar abgeleitet sind.

Das Licht kann auch chemische Prozesse beeinflussen; in diesem Falle kommt es immer auf den Körper selbst an, welcher der Belichtung unterworfen ist, ob er nämlich die Fähigkeit besitzt, die eine oder andere Strahlenart des Lichtes zu absorbieren und ihre Energie zur Auslösung, Beschleunigung oder Durchführung eines chemischen Prozesses in Anspruch zu nehmen (chemische Wirkung des Lichtes, photochemische Prozesse). Mitunter erzeugt das Licht bei solchen photochemischen Prozessen Verbindungen, in denen Energie in Form von Wärme aufgespeichert ist (endotherme Vorgänge, s. u.); mitunter leitet das Licht chemische Prozesse ein, bei denen Wärme frei wird (exotherme Vorgänge); bei vielen photochemischen Prozessen scheint das Licht katalytisch zu wirken, was in späteren Kapiteln auseinandergesetzt wird.

Die thermische und photochemische Wirkung der von den Substanzen absorbierten Lichtmenge kann in vielen Fällen genau unterschieden und auseinandergehalten werden. Dies zeigt folgendes Beispiel:

Reine wässerige, blaue Kupfersulfatlösung ist nicht lichtempfindlich; sie absorbiert rote und gelbe Lichtstrahlen und setzt hierbei die absorbierte Lichtenergie in Wärme um, ohne daß irgendwie ein chemischer Zersetzungsprozeß damit verbunden wäre.

Andererseits erscheint die Lösung der Alkali-Kupfertartrate (Fehlingsche Lösung, d. i. eine Lösung von weinsaurem Kupfer in Ätzalkalien) ebenfalls intensiv blau gefärbt, absorbiert einerseits das infrarote, rote bis gelbe Ende des Sonnenspektrums, läßt dann Blau und Violett fast ungeschwächt durchdringen und absorbiert aber wieder stark das ultraviolette Licht. Dabei ergibt sich die interessante Tatsache, daß die rote Seite des Spektrums (langwellige Lichtstrahlen) bei der Absorption in der blauen Alkali-Kupfertartratlösung in Wärmeenergie (ohne chemische Reaktion) umgesetzt werden, während die gleichzeitig absorbierten ultravioletten (kurzwelligen) Lichtstrahlen von der Wellenlänge ca. 400 Milliontel Millimeter zur chemischen Arbeit verwendet werden und die chemische Reduktion des Kuprisalzes zu Kuprooxyd (Kupferoxydul) veranlassen.[1]

Dagegen zeigen blaue Cyaninlösungen (Chinolinblau, ein bei Luftzutritt lichtunechter organischer blauer Teerfarbstoff) deutliche Absorptionsbänder im roten und gelben Teile des Sonnenspektrums, wobei in ein und demselben Spektralbezirke teils Umwandlung der Lichtenergie in Wärme, teils Verbrauch des Lichtes zum Einleiten

---

1) A. Byk (Zeitschr. f. physik. Chem. 1904. Bd. 59, S. 659).

eines chemischen Oxydationsprozesses stattfindet, bei welchem Ausbleichen des Farbstoffes erfolgt. Ähnlich verhalten sich viele Teerfarbstoffe, z. B. der Eosinreihe usw. (vergl. XXVI. Kapitel).

Das orangegelbe Kaliumbichromat, für sich allein dem Lichte ausgesetzt, absorbiert ultraviolette, violette und blaue Strahlen, welche in Wärme umgesetzt werden, ohne die geringste chemische Veränderung des Chromates zu bewirken. Bei Gegenwart organischer Substanzen, wie Papier, Gelatine usw., werden die Lichtabsorptionen des Kaliumbichromats qualitativ kaum verändert, jedoch leistet das Licht nunmehr chemische Arbeit, indem es die Reduktion des gelben Bichromats zu braunem Chromdioxyd (CrO_2) und Oxydation der organischen Substanz herbeiführt. Dabei kommt die maximale photochemische Wirkung den blauen Lichtstrahlen zu, nicht aber den mindestens ebenso stark absorbierten violetten und ultravioletten Strahlen, bei welchen ein höherer Prozentanteil des Lichtes in Wärme als in chemische Arbeit umgesetzt zu werden scheint.

In dieser Weise sind Absorption des Lichtes und die Art und Weise der Umwandlung der Lichtenergie in andere Energieformen bald mehr, bald weniger von der Wellenlänge des zur Wirkung gelangenden Lichtes abhängig (s. Drapersches Absorptionsgesetz weiter unten S. 41).

Die eigentliche Wärmewirkung der Lichtstrahlen ist von der spezifisch chemischen Lichtwirkung verschieden. Der Effekt der Erwärmung besteht nach den Anschauungen der kinetischen Theorie darin, daß die Bewegung der einzelnen Moleküle lebhafter wird, ohne daß jedoch das innere Gefüge derselben direkt irgendwie beeinflußt würde. Sekundär kann freilich eine Zertrümmerung der Moleküle (chemische Veränderung) durch die lebhafteren Zusammenstöße herbeigeführt werden. Die chemische Lichtwirkung äußert sich im Gegensatz hierzu darin, daß das Molekül zuerst selbst verändert wird, indem das Gleichgewicht der chemischen Kräfte, die seinen Aufbau aus Atomen zusammenhalten, eine Verschiebung erleidet. Wird das Molekül hierbei nicht zerstört, so ergeben sich doch Änderungen in der Anordnung der Atome in demselben (Entstehen einer anderen Modifikation oder isomerer Verbindungen). Häufig führt die Lichtwirkung auch zum Zerfall des Moleküls (Zersetzungen) und in anderen Fällen auch zur Bildung neuer Moleküle aus den Bruchstücken der Moleküle (Roloff).[1])

Die allgemeine physikalische Optik sowie die geometrische Optik ist in zahlreichen ausführlichen Werken beschrieben,[2]) und ist nicht Gegenstand des vor-

1) Zeitschrift für physikal. Chemie. 1898. Bd. 26, S. 338.

2) Z. B. seien erwähnt: Prof. Dr. Paul Drude, Lehrbuch der Optik. Leipzig, S. Hirzel. 1900. — Prof. Dr. Leop. Pfaundler, Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik und Meteorologie. 9. Aufl. 1894—1897. — Prof. Viktor von Lang, Einleitung in die theoretische Physik. II. Aufl., Braunschweig, F. Vieweg. 1891. — Prof. O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik. II. Bd., Braunschweig, F. Vieweg. 1904. — Henri Poincaré, Wissenschaft und Hypothese. Leipzig, B. G. Teubner.

liegenden Werkes, welches die chemischen Wirkungen des Lichtes zum Gegenstand hat.

1904. — Dr. A. Gleichen, Lehrbuch der geometrischen Optik. Leipzig, B. G. Teubner. 1902. — James Walker, The analytical theory of light. 1904 (London). — Prof. Dr. Wilhelm Ostwald, Grundriß der allgemeinen Chemie. Leipzig 1885—1902. — Prof. Dr. Walter Nernst, Theoretische Chemie. 4. Aufl., Stuttgart 1904. — Dr. J. Classen, Mathematische Optik. Leipzig, G. J. Göschen. 1901. — Prof. Dr. Leo Graetz, Das Licht und die Farben. Leipzig, B. G. Teubner. 1900. — H. von Helmholtz, Handbuch der physiologischen Optik. II. Aufl., Hamburg 1886. — Prof. Dr. H. Kaiser, Lehrbuch der Physik. 3. Aufl. Stuttgart 1900. — Prof. Dr. Arthur König, Gesammelte Abhandlungen zur physiologischen Optik. Leipzig, W. Engelmann. 1903. — Leo Königsberger, Hermann von Helmholtz. 3 Bände. Braunschweig, F. Vieweg. 1902/3. — Prof. Dr. Johannes Rußner, Elementare Experimentalphysik für höhere Lehranstalten. III. Teil. Hannover, Gebr. Jänecke. 1901. — G. Jäger, Licht und Wärme (Sammlung Göschen, Nr. 77. 1901).

ZWEITES KAPITEL.

DAS ENTFERNUNGSGESETZ, DIE REFLEXION, ABSORPTION, INTERFERENZ UND POLARISATION DES LICHTES.

Das für die sichtbaren optisch hellen Strahlen erwiesene Gesetz der Abnahme der Lichtintensität mit dem Quadrate der Entfernung der Lichtquelle (s. S. 2) gilt auch für die chemisch wirksamen Strahlen. Dieser Satz ist von Bunsen und Roscoë (1862) für das Chlorknallgasphotometer[1]) und neuerdings von Eder auch für Bromsilbergelatine[2]) experimentell nachgewiesen worden; auch für die Zersetzung der Kohlensäure durch grüne Pflanzen unter dem Einfluß des Lichtes ist das „Entfernungsgesetz“ annähernd gültig befunden worden.[3])

Wenn also beispielsweise eine bestimmte Fläche bei senkrechtem Lichteinfalle von einer Lichtquelle um den fünffachen Abstand entfernt ist, so wirkt das Licht nur mehr mit dem 25. Teil seiner ursprünglichen Intensität darauf ein. Bei photographischen Prozessen wird man in unserem Beispiel in letzterem Falle 25mal länger belichten, um annähernd denselben photographischen Effekt zu erzielen; jedoch finden Abweichungen von dieser einfachen Regel („Reziprozitätsregel“, s. unten) statt; wenn auch die chemischen wirksamen Lichtstrahlen dem Entfernungsgesetze gehorchen und ihre Intensität mit dem Quadrat der Entfernung abnimmt, so bleibt der chemische Effekt der relativ wenig intensiven Strahlen häufig merklich hinter jenem Effekt zurück, welchen man proportional der abnehmenden Lichtintensität erwarten würde (s. unten).

---

1) Poggend. Annal. 1857. Bd. 100, S. 81.

2) System der Sensitometrie (Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. 1902 und 1903).

3) v. Wolkow und van Tieghem (vergl. Ostwalds Lehrbuch d. allgem. Chemie. 2. Aufl. 1903. Bd. II, S. 1048).

Die Reflexionsgesetze, welche Fresnel für optisch helle Strahlen aufstellte, behalten auch für aktinische Strahlen ihre Gültigkeit,[1]) ebenso die Absorptionsgesetze (s. weiter unten) und die sog. Extinktion des Lichtes.[2])

Die chemisch wirksamen Strahlen zeigen gleichfalls Interferenz- (Arago 1821), Beugungs- (Kastner)[3]) und Polarisationserscheinungen (Berard 1812),[4]) (Wartmann 1851)[5]) und es behalten alle für das sichtbare Licht gültigen Beziehungen auch für die chemisch wirksamen Strahlen eine unveränderte Geltung. Dies geht schon daraus hervor, daß man jede objektive optische Erscheinung photographieren kann; es wäre dies nicht möglich, wenn die strahlende Energie, welche die chemischen Wirkungen des Lichtes erzeugt, durch Reflexion oder Brechung in andere Bahnen gelenkt würde, als die leuchtenden Strahlen. — Das polarisierte Licht bringt chemische Wirkungen hervor (Lerebours 1851),[6]) (Sutherland),[7]) bei welchen die Schwingungsrichtung ohne Einfluß ist (Draper).[8]) — Sutherland fand, daß das purpurrote Licht bei Polarisationserscheinungen stärker als das gelbe wirkt, das violette und grüne aber gleich stark wirken. Duboscq lieferte 1855 Photographien von Polarisationserscheinungen beim Quarz,[9]) denen später andere folgten; J. J. Pohl in Wien legte 1857 der Akad. d. Wissenschaften als einer der ersten Mikrophotographien vor, die mit polarisiertem Lichte aufgenommen waren (Sitzber. d. math.-naturw. Kl. d. Akad. d. Wiss. in Wien. Bd. 23, S. 340). Die vorzüglichsten und in jeder Weise vollendeten Photographien verschiedener optisch-photographischer Erscheinungen im polarisierten Lichte publizierte Hans Hauswaldt in Magdeburg (1904).[10])

Den chemischen Einfluß linear-polarisierten Lichtes auf photographische Platten wies Sutherland[11]) nach. Auch das zirkular-

---

1) Hankel (Abh. d. k. sächs. Ges. d. Wissensch. 1862. Bd. 9, S. 35). — Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie. 1903. Bd. II. 1, S. 1049.

2) Vergl. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie. 1903. Bd. II. 1, S. 1049 und 1055.

3) Fortschr. d. Physik. 1850 und 1851. S. 528.

4) Ibid.

5) Krönig (J. d. Phys. 1. S. 253).

6) La Lumière. 1851. I. S. 79.

7) Horns Phot. Journ. 1860. Bd. 13, S. 25.

8) Philosoph. Magazin. (4). 1. S. 368.

9) Kreutzer (Jahrb. d. Phot. 1855. S. 491).

10) Hauswaldt, Interferenzerscheinungen im polarisierten Lichte. Magdeburg 1904.

11) Philosoph. Magazin. 1891. Bd. 19, S. 52.

[redacted]

polarisierte Licht übt einen chemischen Einfluß auf photographische Silberhaloidschichten, z. B. Bromsilbergelatine, aus, was insbesondere A. Byk nachwies.[1])

Die Interferenzerscheinungen des Lichtes bei photographischen Prozessen gelangten in hervorragender Weise bei Lippmanns Verfahren der Photochromie zur Geltung.

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1904. Bd. 49, S. 677; — vergl. Eders Jahrb. f. Phot. 1905. S. 327.

DRITTES KAPITEL.

HAUPTGRUPPEN DER PHOTOCHEMISCHEN PROZESSE.

Das Licht veranlaßt häufig chemische Prozesse, nämlich molekulare Umwandlungen, Verbindungen und Trennungen, und beeinflußt in vielen Fällen die Reaktionsgeschwindigkeit chemischer Systeme. Derartige durch Licht herbeigeführte Reaktionen nennt man photochemische Prozesse oder chemische Lichtreaktionen. Mit ihnen befaßt sich die Photochemie im engeren Sinne des Wortes.[1])

Dagegen sind viele Phosphoreszenz- und Luminiszenzerscheinungen (Leuchten des Phosphors, Lichtphänomene bei Kristallisationserscheinungen z. B. arseniger Säure, Leuchterscheinungen von Organismen) Folgeerscheinungen chemischer Vorgänge und wahrscheinlich auf eine direkte Umwandlung von chemischer in strahlende Energie zurückzuführen. In den Flammen (brennender Kohlenstoff, Magnesium usw.) sind zwar auch chemische Vorgänge die Ursachen der Lichterscheinungen, aber nicht unmittelbare. Die chemische Energie setzt sich hier in Wärme um, und von dieser wird ein geringer Teil in strahlende Lichtenergie verwandelt.[2]) [Vergl. XXVIII. Kapitel.]

I. Allgemeine Gesetze der photochemischen Reaktionen.

Die allgemeinen Gesetze der photochemischen Reaktionen sind noch wenig erforscht, jedoch kann man folgendes sagen:

Das Licht kann bei photochemischen Vorgängen ähnlich wie ein Katalysator wirken und die Lichtreaktionen katalytisch beschleunigen (s. XII. Kapitel), z. B. bei der Vereinigung von Chlor und Kohlen-

---

1) Den Gegenstand der Photochemie im weiteren Sinne des Wortes bilden die Wechselwirkungen zwischen chemischer und strahlender Lichtenergie (das Licht des sichtbaren Spektrums, sowie das Infrarot und Ultraviolett). Licht kann sowohl Folge wie Ursache eines chemischen Vorganges sein. Dementsprechend zerfällt das Gebiet der Photochemie in zwei Abschnitte. Wenn das Licht die Ursache chemischer Vorgänge ist, so betrifft dies die Photochemie im engeren Sinne des Wortes, insbesondere photographische Prozesse.

2) Traube, Grundriß d. physik. Chemie. 1904. S. 335.

oxyd (Wildermann); in diesem Falle und in vielen anderen folgt die Reaktion im Lichte dem Gesetze der chemischen Massenwirkung: die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion im Licht ist in einer gegebenen Zeit (t) dem Produkt der reagierenden Mengen und der Zeit (t) direkt proportional. [Vergl. S. 64.]

Bei anderen chemischen Lichtreaktionen, z. B. bei der umkehrbaren Umwandlung von Anthracen in Dianthracen leistet das Licht wohl chemische Arbeit, jedoch folgt die Reaktion im Lichte nicht dem allgemeinen Gesetze der Massenwirkung, sondern es erfolgt der Verlauf der Reaktion im Lichte analog dem Faradayschen (zunächst für elektrochemische Vorgänge aufgestellten) Gesetz, d. h. die Geschwindigkeit der chemischen Umsetzung ist direkt proportional dem Betrage der zugeführten oder in der Zeiteinheit absorbierten strahlenden Energie, unabhängig von den reagierenden Massen oder der Konzentration. Dieses photochemische Analogon des Faradayschen Gesetzes ist bisher nur in dem einen Falle der Anthracenreaktion im Lichte konstatiert worden (Luther und Weigert).[1] Die meisten photochemischen Reaktionen folgen aber dem chemischen Massenwirkungsgesetze. [Vergl. XIV. Kapitel.]

Diese meistens komplizierten Gesetzmäßigkeiten sollen weiter unten besprochen werden. Zunächst sollen aber einige Typen photochemischer Reaktionen namhaft gemacht werden.

Viele chemische Verbindungen (z. B. Chlorsilber) oder sogenannte Grundstoffe (Elemente), z. B. Phosphor, erleiden an und für sich chemische Veränderungen im Lichte; man kennt aber auch zahlreiche Fälle, in welchen zwei für sich allein gar nicht lichtempfindliche Substanzen erst nach ihrem Vermischen mit anderen Stoffen lichtempfindlich werden (s. S. 23), — selbst wenn sie vor der Belichtung keine neue Verbindung eingegangen sind[2] —, wenn nur der eine austretende Bestandteil mit dem anderen beigemengten in eine chemische Aktion einzutreten vermag (Eder).[3]

Zur Erleichterung der Übersicht wollen wir zunächst verschiedene Hauptgruppen der chemischen Lichtreaktionen besprechen und zwar

1) Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. 1904. S. 828. — Weigert (Eders Jahrb. f. Phot. 1905. S. 78).

2) Z. B. Kaliumbichromat und Gelatine oder Glyzerin, welche für sich allein nicht lichtempfindlich sind, wohl aber in ihren Gemischen, ferner das Gemisch von Chlorgas und Wasserstoffgas.

3) Phot. Archiv. 1880. S. 231.

Änderungen des Molekularzustandes, Verbindungen und Zersetzungen, wobei allerdings eine scharfe Unterscheidung und Einteilung dieser Reaktionen kaum möglich ist.

II. Durch Licht bewirke Änderungen des Molekularzustandes und Photopolymerisation.

Das Licht bewirkt häufig eine Veränderung der Lagerung der Atome im einzelnen Molekül oder der Moleküle zueinander, ohne die stoffliche Zusammensetzung der einzelnen Moleküle zu ändern; die Substanz geht also zufolge der Lichtwirkung in eine andere Modifikation über und zwar können diese Modifikationen sowohl physikalische als chemische Unterschiede aufweisen.[1])

Derartige durch Licht bewirkte Umlagerungen der Atome im Molekül lassen sich häufig mit Sicherheit nachweisen, z. B. bei der Umwandlung von gewöhnlichem gelben Phosphor in roten Phosphor, von löslichem Schwefel in unlöslichen, von gelbem Arsen in schwarzes; hierher gehört auch die Beobachtung, daß Sauerstoff (O_2) beim Bestrahlen mit ultraviolettem Lichte in Ozon (O_3) übergeführt wird ($3 O_2 = 2 O_3$), ähnlich wie dies auch durch stille elektrische Entladungen[2]) geschieht.

Hier ist auch die photochemische Umwandlung mancher organischer Verbindungen in ihre isomeren Verbindungen zu erwähnen, wie z. B. die Umwandlung von Maleinsäure in Fumarsäure (s. u. und XXVI. Kapitel) unter dem Einflusse des Lichtes; diese Art der Umlagerung der Atome im Molekül durch Lichtwirkung nennt man „Photo-Isomerisation".

Das Licht begünstigt in manchen Fällen einen Transport der Atome des Sauerstoffs oder anderer Körper innerhalb eines Moleküls, also gewissermaßen eine intermolekulare Oxydation, wobei Zerfall der Verbindung oder bei organischen Substanzen die Entstehung einer isomeren Verbindung eintritt, z. B. zerfällt Merkurooxyd (Hg_2O) durch Lichtwirkung in Merkurioxyd (HgO) und Quecksilber nach der Gleichung $Hg_2O = Hg + HgO$. Häufig kann man bei organischen Verbindungen eine Photo-Isomerisation nachweisen. Ein Beispiel der zweiten Art ist die charakteristische photochemische Umwandlung von

---

1) Sie können physikalisch-isomer oder chemisch-isomer sein und sich nicht nur durch verschieden großes Molekulargewicht, sondern auch durch verschiedenen Gehalt an freier Energie unterscheiden. Vergl. Schaum (Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 28, S. 175).

2) Über den Zusammenhang von Licht und Elektrizität, sowie über Ionen und Elektronen s. S. 85 und in späteren Kapiteln dieses Werkes.

Nitrobenzaldehyd in die isomere Nitrosobenzoësäure nach dem Schema:

$$\underset{\text{Nitrobenzaldehyd}}{\underset{\displaystyle CHO}{\underset{|}{C_6H_4 \cdot NO_2}}} \longrightarrow \underset{\text{Nitrosobenzoësäure}}{\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C_6H_4 \cdot NO}}}$$

was weiter unten ausführlich beschrieben wird.

In der Regel bespricht man auch die Entstehung polymerer Verbindungen aus ihren einfacheren Komponenten unter der Gruppe der molekularen Modifikationsänderungen, obschon die Erscheinungen der Polymerisation eigentlich zu den Synthesen zu zählen sind; weil ein Aufbau einer komplizierteren Atomgruppe aus einfacheren vorliegt.

Ein typisches Beispiel einer durch Licht bewirkten Polymerisation (Photopolymerisation) einer organischen Verbindung liegt in der photochemischen Umwandlung von Anthracen ($C_{14}H_{10}$) in Dianthracen ($C_{28}H_{20}$), welches das doppelte Molekulargewicht bei gleicher prozentischer chemischer Zusammensetzung besitzt, vor. Wird Anthracen in einer bei hoher Temperatur siedenden Lösung der Lichtwirkung ausgesetzt, so geht es in unlösliches Dianthracen über.

Bemerkenswert ist der Umstand, daß bei derselben Siedetemperatur der Anthracenlösung nach dem Aufhören der Belichtung das fast unlösliche Dianthracen sich allmählich (im Dunklen) in lösliches Anthracen rückverwandelt, und der im Lichte entstandene Dianthracenniederschlag sich wieder allmählich auflöst (s. S. 28).

Wir werden zahlreiche Beispiele von photochemischen Prozessen der einen und anderen Art später kennen lernen. Zu den durch Licht bewirkten molekularen Änderungen chemischer Verbindungen gehört auch die Phototropie (s. S. 30).

III. Photochemische Synthesen.

Zu den durch Licht bewirkten chemischen Vereinigungen oder Synthesen gehört als typisches Beispiel die unter dem Einflusse des Lichtes schon bei gewöhnlicher Temperatur veranlaßte Verbindung des Chlorgases mit Wasserstoffgas, wobei sich Chlorwasserstoff bildet ($Cl + H = HCl$), ferner die Vereinigung von Kohlenoxyd und Chlor, sowie durch Licht beförderte Vereinigung von Chlor, Brom und Jod mit zahlreichen organischen Substanzen. Ferner die durch Licht beförderte Oxydation von unedlen Metallen, von Schwefelblei ($PbS + O_4 = PbSO_4$) zu Sulfate und andere durch Licht beschleunigte Oxydationserscheinungen, z. B. von wässeriger Oxalsäure zu Kohlensäure usw.

Das Licht vermag auch Synthesen organischer Verbindungen unter gleichzeitiger intermolekularer Umlagerung der Atome herbeizuführen, z. B. vereinigt sich Phenanthrenchinon ($C_{14}H_8O_2$) im Lichte mit Acetaldehyd (C_2H_4O) zu einer Verbindung $C_{14}H_8(OH) \cdot (O \cdot C_2H_3O)$, d. i. Monacetylphenanthrenhydrochinon, wobei die erstere Komponente reduziert, die zweite aber oxydiert wird (s. u.).

Die wichtigste photochemische Synthese erfolgt aber bei der Assimilation der Kohlensäure der Luft durch die Pflanzen unter Einfluß des Lichtes, wobei unter dem Einflusse des Lichtes die grünen Blätter der Pflanzen die Kohlensäure (CO_2) der Luft zersetzen, indem sie den Sauerstoff freimachen, den Kohlenstoff aufnehmen und unter Heranziehung der Elemente des Wassers zur Synthese von Kohlehydraten, namentlich Stärke, verwenden.

IV. Photochemische Zersetzungen oder Photolyse.

Sehr häufig trennt das Licht die Bestandteile chemischer Verbindungen und bewirkt photochemische Zersetzungen, was man auch Photolyse nennt. Als charakteristisches Beispiel sei die Spaltung gasförmiger Jodwasserstoffsäure (JH) durch Licht in seine Elemente Jod und Wasserstoff erwähnt; ferner das allmähliche Zerfallen der Salpetersäure (HNO_3) im Lichte in Stickstoffdioxyd, Sauerstoff und Wasser; die Zersetzung von Jodstickstoff in seine Bestandteile (s. u.).

Zu den durch Licht bewirkten Zersetzungen gehören insbesondere jene Reaktionen, bei denen ein Metall aus einer höher wertigen in eine niedere Verbindungsstufe übergeht, z. B. die Reduktion von Ferri-, Merkuri-, Kupriverbindungen in Ferro-, Merkuro-, Kuprosalze usw.; Reduktion der Chromate von Silberverbindungen zu Subverbindungen oder Metall; die Zersetzung von Chlorsilber (AgCl) in Chlor und ein an Chlor ärmeres Silbersubchlorid, worauf der photographische Kopierprozeß beruht, usw.

Die Zahl der durch Licht verursachten oder beschleunigten Zersetzungsprozesse ist eine sehr große.

V. Gleichzeitiger Verlauf photochemischer Vereinigungen und Trennungen.

Bei zahlreichen chemischen Vorgängen spielen sich wechselseitige Zersetzungen und Vereinigungen nebeneinander und gleichzeitig ab. Dieselbe Beobachtung kann man häufig bei mannigfachen photochemischen Prozessen beobachten, wie z. B. beim Verhalten einer wässerigen Lösung von Jodwasserstoff (JH) gegen Licht.

[redacted]

Während gasförmiger Jodwasserstoff im Lichte glatt in Jod und Wasserstoff gespalten wird, ist bei wässerigen Lösungen von JH die Anwesenheit des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft notwendig, um Jod abzuspalten, wobei der gleichzeitig abgespaltene Wasserstoff mit dem Sauerstoff sich zu Wasser verbindet nach dem Schema: $2JH + O = J_2 + H_2O$.

In analoger Weise verläuft die Zersetzung von wässeriger Jodkaliumlösung bei Zutritt von Sauerstoff (Luft) und Licht nach dem Schema: $2KJ + H_2O = 2KHO + J_2$.

Es gibt zahlreiche Beispiele dieser Art. Z. B. zersetzt sich die Lösung von Chlor in Wasser (Chlorwasser) im Lichte derart, daß das Chlor dem Wasser den Wasserstoff entreißt (Zersetzung des Wassers) und sich mit ihm zu Chlorwasserstoff verbindet ($Cl_2 + H_2O = 2HCl + O$).

Oft tritt doppelte Zersetzung und Vereinigung ein, z. B. bei der photochemischen Reaktion von Eisenchlorid auf Oxalsäure nach dem Schema:

$$Fe_2Cl_6 + C_2O_4H_2 = 2FeCl_2 + 2HCl + 2CO_2,$$

wobei Reduktion des Ferrichlorides (Fe_2Cl_6) zu Ferrochlorid ($FeCl_2$), ferner Oxydation der Oxalsäure ($C_2O_4H_2$) zu Kohlendioxyd (CO_2) und Vereinigung von Chlor mit Wasserstoff zu Chlorwasserstoff (HCl) erfolgt.

In vielen Fällen wird die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, wenn ein durch Licht abgespaltener chemischer Bestandteil große chemische Verwandtschaft zu einem anderen gleichzeitig vorhandenen Körper besitzt. Z. B. wird Chlorsilber ($AgCl$) im Lichte nach dem hypothetischen Schema $2AgCl = Ag_2Cl + Cl$ gespalten, wobei Ag_2Cl das im Lichte geschwärzte Silbersubchlorid vorstellt. Wird das hierbei entstehende Chlor durch beigemengte andere Körper (z. B. Silbernitrat, Kaliumnitrit) gebunden, so wird der photochemische Spaltungsprozeß befördert (beschleunigt), oder die relative Lichtempfindlichkeit durch solche sekundäre chemische Prozesse erhöht. Diese Art der Erhöhung der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit oder, wie man meistens sagt, der Steigerung der Lichtempfindlichkeit nennt man „chemische Sensibilisierung“ und jene Substanzen, welche die photochemische Zersetzung einer lichtempfindlichen Verbindung durch chemische Bindung eines der im Lichte abgespaltenen Komponenten derselben befördern, „chemische Sensibilisatoren“. — (Über die zweite Gruppe der Sensibilisatoren, die Farbensensibilisatoren, s. unten.)

VIERTES KAPITEL.

REINE LICHTREAKTIONEN UND FREIWILLIG VERLAUFENDE REAKTIONEN, WELCHE DURCH LICHT B SCHLEUNIGT WERDEN. — CHEMISCHE REAGENTIE FÜR LICHT, WÄRME UND ANDERE ENERGIEFORME

Jene chemischen Reaktionen, welche durch Licht verursa werden und unter dem Einflusse des Lichtes mehr oder weniger ras vor sich gehen, aber nach Aufhören der Belichtung (im Dunkeln) ni weiter vorschreiten, kann man als reine Lichtreaktionen l zeichnen. Hierher gehört z. B. die photochemische Vereinigung v Chlor und Wasserstoff (Bunsen und Roscoë), von Chlor und Kohl oxyd,[1]) ferner die photographische Schwärzung (Zersetzung) von Chl silber im Lichte usw. Die genannten lichtempfindlichen Körper u viele andere bleiben im Finstern monatelang, ja sogar jahrelang u verändert, während sie im Lichte sich rasch verändern.

Die Schwärzung des weißen Chlorsilbers im Lichte erfolgt un Verlust eines Teiles des Chlors, wobei ein für die Lichtwirku charakteristisches, dunkles, chlorärmeres Silbersubchlorid o Silberphotochlorid (s. S. 60) entsteht. Es ist bemerkenswert, d diese Zersetzung des Chlorsilbers keineswegs durch Hitze bewirkt wi sondern daß das Chlorsilber sogar in der Glühhitze kein Chlor abg während aber durch Lichtwirkung sogar bei sehr niedriger Tem ratur die photographische Schwärzung des Chlorsilbers unter A scheidung von Chor leicht herbeigeführt wird. — Bei dem Gemis von Chlor und Wasserstoff aber vermag starke Temperaturerhöhu bei Lichtausschluß im selben Sinne wie Licht bei gewöhnlic Temperatur zu wirken, ebenso elektrische Entladungen. Es kön also in gewissen Fällen verschiedene Formen von Energie (Li Wärme, Elektrizität) dieselben chemischen Reaktionen herbeiführ in anderen Fällen aber verursacht die strahlende Lichtenergie ihr

1) Wildermann (Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 42, S. 89).

sonders zukommende charakteristische chemische Prozesse. Häufig werden die Lichtreaktionen durch andere Erscheinungen kompliziert, indem zahlreiche chemische Prozesse auch freiwillig bei Lichtausschluß verlaufen und die Lichtwirkung nur die Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit herbeiführt.

Man kennt reaktionsfähige Gemische, deren Zersetzung von selbst in der Kälte und in der Dunkelheit sich nach einigen Wochen oder Monaten abspielt, dagegen im Lichte aber in wenigen Minuten. Z. B. Gemische von Kaliumbichromat mit Leim (Gelatine), welche man im photographischen Pigmentverfahren verwendet. Hierher gehören auch die lichtempfindlichen Gemische von wässerigen Ferrichlorid- und Oxalsäurelösungen oder analoge Gemische von Uranylsalzen, welche sich im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur erst nach mehreren Monaten unter geringfügiger Bildung von Ferrochlorid zersetzen, während eine kurze Belichtung (im Sonnenlichte wenige Minuten!) genügt, um die ausgiebige Reduktion des Ferrisalzes zu Ferrosalz (resp. Zersetzung der Uranylverbindung) herbeizuführen. Es ist also Energiezufuhr für diesen chemischen Prozeß förderlich. Jedoch kann in diesem Falle die Energiezufuhr in gleicher Weise nicht nur durch Licht, sondern auch durch Wärme (z. B. Erhitzen auf 100° C.) bewirkt werden; wird sie durch Licht bewirkt, so ist die bei dem Prozeß selbst sich entwickelnde Wärme so gering, daß sie keinen Einfluß auf die Beschleunigung des Vorganges ausübt, so daß die Quantität der zersetzten Stoffe als Maß für die Intensität der benutzten Lichtstrahlen dienen kann.

Manche lichtempfindliche Substanzen sind zugleich sehr empfindliche Reagentien gegen andere Energieformen (z. B. Elektrizität, Röntgenstrahlen, mechanische Reibung). Die in der Photographie vielfach verwendete Bromsilbergelatineplatte erhält bekanntlich durch Belichtung die Fähigkeit, durch „Entwicklerflüssigkeiten" zu metallischem Silber reduziert zu werden; auch Röntgenstrahlen, Radiumstrahlen und stille elektrische Entladungen (nicht aber oder kaum nachweisbar Magnetismus) verursachen auf Bromsilbergelatine entwicklungsfähige Bildeindrücke, welche sich ganz nach Art der photographischen Bilder entwickeln lassen; ja sogar mechanischer, reibender, schleifender Druck verändert die Bromsilbergelatine derart, daß z. B. die mit einem stumpfen Glasstabe oder Elfenbeingriffel unter Druck beschriebenen Stellen sich im Entwickler schwärzen; dagegen wirkt Wärme oder starke Abkühlung in ganz nebensächlicher Weise auf Bromsilber-

gelatine ein, so daß man die Wärme- und Lichtwirkung leicht getrennt beobachten kann.

Gelbes Quecksilberjodid in Form von Gelatineemulsion geht beim Ritzen in die rote Modifikation über und wird dabei gleichzeitig durch sog. photographische Entwicklerflüssigkeiten entwicklungsfähig.[1])

Ein sehr universelles Reagenz für verschiedene Energieformen ist eine Lösung von reinem Jodoform in reinem Chloroform (s. unten), welche bei Luftzutritt bei gewöhnlicher Temperatur im Dunklen stundenlang unverändert bleibt, aber im Lichte sich in wenigen Sekunden (oder Minuten) violettrot färbt unter Ausscheidung von Jod; ganz dieselbe Reaktion erfolgt, wenn man das Reagenzgefäß durch schwarzes Papier vor Licht schützt und Röntgen- oder Radiumstrahlen einwirken läßt; oder drittens, wenn man die Jodoform-Chloroformlösung bei Ausschluß von Licht oder Röntgenstrahlen usw. andauernd bei Luftzutritt zum Sieden erhitzt. Gegen mechanischen Stoß aber ist diese Reagenzflüssigkeit unempfindlich.

Der Photograph benutzt nur solche photochemische Prozesse, bei welchen der überwiegende Haupteffekt durch Lichtwirkung erzielt wird, so daß die im Dunklen freiwillig verlaufenden Nebenreaktionen entweder ausgeschlossen sind, oder in so geringem Maße auftreten, daß sie sich nicht störend bemerklich machen. Desgleichen sind bei photochemischen Messungen von Lichtintensitäten usw. die Wärmewirkungen auszuschalten oder in die Rechnung zu setzen.

---

1) Lüppo-Cramer (Phot. Korresp. 1904. S. 276).

FÜNFTES KAPITEL.

VOLLSTÄNDIGE, UNVOLLSTÄNDIGE UND UMKEHRBARE LICHTREAKTIONEN.

Es gibt bei den photochemischen Prozessen, ebenso wie bei anderen chemischen Reaktionen, sowohl *vollständige* Reaktionen, als auch *unvollständige und umkehrbare* Reaktionen. Als *vollständige Lichtreaktionen* können, wenn auch nur mit gewissen Beschränkungen (s. u.), gelten: die Zersetzung von genügend verdünntem Chlorwasser im Lichte, die in den Hauptzügen schematisch nach der Gleichung $2\,Cl + H_2O = 2\,HCl + O$ ausgedrückt werden kann; ebenso die Vereinigung von $Cl + H$ zu HCl (Chlorknallgas), oder der photochemische Zerfall von Ferrioxalat zu Ferrooxalat und Kohlensäure usw. In diesen Fällen schreitet die Umwandlung eines chemischen Systems in ein anderes fast bis zum gänzlichen Verschwinden des Anfangssystems fort.

Andererseits gibt es photochemische Reaktionen, welche nicht bis zur vollständigen Umwandlung des ersten Systems in ein zweites verlaufen, sondern schon viel früher zum Stillstande kommen, so daß beide Systeme *nebeneinander* existieren und „miteinander im chemischen Gleichgewicht stehen“.

Ein besonders lehrreiches Beispiel einer umkehrbaren Reaktion ist die Umwandlung des *Anthracens* ($C_{14}H_{10}$) im Lichte zu dem schwer löslichen *Dianthracen* ($C_{28}H_{20}$), welche schon 1866 von J. *Fritsche* beobachtet, aber erst von *Luther* und *Weigert* (1904) näher studiert wurde.[1] Zum Sieden erhitzte Lösungen von Anthracen in Phenetol oder Anisol werden *im Lichte* unter Ausscheidung von unlöslichem Dianthracen trübe, während bei Lichtausschluß in derselben Siedetemperatur das Dianthracen nach mehreren Stunden sich wieder auflöst, indem es vollständig in Anthracen rückverwandelt wird. Die Reaktion ist also umkehrbar und zwar wird durch Be-

1) Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. 1904. XXV. S. 828. — *Weigert* (*Eders* Jahrb. f. Phot. 1905. S. 78).

strahlung die Dianthracenbildung, im Dunkeln die Anthracenbildung begünstigt. Man schreibt diese Reaktion

$$2\,C_{14}H_{10} \underset{\text{Dunkel}}{\overset{\text{Licht}}{\rightleftarrows}} C_{28}H_{20}.$$

Solche umkehrbare Reaktionen drückt man durch Reaktionsgleichungen mit Pfeilen $\rightleftarrows$ aus, welche man von links nach rechts oder von rechts nach links lesen kann, je nachdem der Prozeß in dem einen oder anderen Sinne verläuft (s. S. 54).

Man kennt viele photochemische Vorgänge, bei welchen Licht den vorhandenen Affinitäten entgegenwirkt und Spaltungen (chemische Zersetzungen) erzwingt, welche nach dem Aufhören der Bestrahlung durch Licht im Dunklen wieder zurückgehen. In diesem Sinne sind sie umkehrbare Vorgänge.[1])

Manche lichtempfindliche Schichten, z. B. Quecksilberjodid und -jodür, zeigen deutlich das freiwillige Zurückgehen der durch Lichtwirkung erzwungenen Schwärzung, sobald die Schichten ins Dunkle gebracht werden. Lüppo-Cramer fand, daß sowohl Quecksilberjodid als -jodür in Form von Gelatineemulsion (auf Glas analog den photographischen Trockenplatten gegossen und getrocknet) im Lichte sich direkt schwärzen, nach einigen Tagen aber die Schwärzung bei Lichtausschluß allmählich wieder verlieren; bei Gegenwart von Wasser wird die Schwärzung sogar momentan wieder zum Verschwinden gebracht;[2]) dies gilt ebenso für die gelbe als für die rote Form des Quecksilberjodids. Ähnlich verhält sich auch Quecksilberbromür in Form trockener Gelatineemulsion.[3]) Jodsilbergelatine färbt sich im Lichte schwach dunkel; auch hier bewirkt Wasser momentane Bleichung der Schicht.[3])

Das allmähliche Verschwinden des latenten Lichtbildes bei manchen photographischen Prozessen gehört in die Reihe der umkehrbaren Prozesse, wie wir in einem späteren Kapitel näher ausführen wollen.

Das im Lichte geschwärzte Chlorsilber in Form photographischer Papiere hält sich dagegen, namentlich wenn ursprünglich Silber-

1) Elder (Chem. News 1892. Bd. 65, S. 153). — Luggin (Zeitschr. f. physik. Chemie 1894. Bd. 14, S. 385. 1897. Bd. 25, S. 577). — Marckwald (ebenda 1899. Bd. 30, S. 140). — E. Biltz (ebenda 1899. Bd. 30, S. 527). — R. Luther (ebenda 1899. Bd. 30, S. 628). — Vergl. auch Liesegang (Archiv f. wissensch. Photogr. 1900/01. S. 111).

2) Lüppo-Cramer (Phot. Korresp. 1904. S. 402).

3) Lüppo-Cramer (Phot. Korresp. 1904. S. 404). — Waterhouse fand auch ein Ausbleichen der direkt angelaufenen jodierten Daguerreotypplatten durch Wasser (Phot. Journal 1900. Bd. 24. S. 65).

nitrat oder -citrat usw. zugegen war, außerordentlich lange in seinem Schwärzungszustande und zeigt keine Anzeichen des Rückganges der Schwärzung.

Dennoch sind auch an dem photochemisch geschwärzten Chlorsilber und Bromsilber in gewissen Sinne gegensätzliche Reaktionen nachweisbar. Bekanntlich wird Chlorsilber im Lichte unter Abspaltung von Chlor geschwärzt; dieses geschwärzte (an Chlor ärmere) Chlorsilber (Silbersubchlorid) wird durch chlorhaltige Lösungen von bestimmtem Potential wieder gebleicht und in das normale Chlorsilber rückverwandelt.[1])

Das Licht leistet in diesem Falle chemische Arbeit und da man diese letztere aus den Konzentrationsverhältnissen der beteiligten Stoffe berechnen kann, so versuchten Luggin und Luther auf diesem Wege die Arbeit des Lichtes zu berechnen[2]) und den Intensitätsfaktor der strahlenden Energie für Chlorsilber festzustellen. Luther fand, daß jeder Belichtungsintensität bei genügend langer Einwirkung ein wohldefinierter von beiden Seiten erreichbare Gleichgewichtszustand entspricht, der neben den festen Phasen des unveränderten und des reduzierten Silberhaloides ein ganz bestimmtes mit der Belichtung steigendes Halogenpotential aufweist.

R. Luther versucht in seinen gründlichen „Studien über umkehrbare photochemische Prozesse" (Zeitschr. f. physik. Chemie 1899. Bd. 30, S. 628) eine Theorie der umkehrbaren photochemischen Vorgänge auf Grund der geometrischen Optik und des Stefanschen Strahlungsgesetzes aufzustellen, ohne zu abschließenden Resultaten zu gelangen.

Die „umkehrbaren" photochemischen Vorgänge geben Aufschluß über die Beziehungen, welche bei der Umwandlung von strahlender Energie in chemische obwalten, weil die chemische Arbeit, welche in diesem Falle das Licht leistet, aus den Konzentrationsverhältnissen der beteiligten Stoffe gerechnet werden kann.

Bei weitem der größte Teil der photochemischen Untersuchungen ist dem Studium solcher exothermer Vorgänge gewidmet, deren Reaktionsgeschwindigkeit sich bei der Bestrahlung mit irgend einer Lichtart verändert.[3]) Es sind die Reaktionen, welche praktisch bis zum Verschwinden der im Anfang vorhandenen reagierenden Bestandteile gehen. Sie bringen uns nicht der Kenntnis jener Gesetze näher, welche die chemische Arbeitsleistung der strahlenden Energie beherrschen. Diese ist nur bei umkehrbaren photochemischen Prozessen zu studieren, d. h. solchen chemischen Reaktionen, bei welchen unter dem Einfluß des Lichtes ein Zustand hergestellt wird, der bei Verdunkelung des Systems wieder vollständig rückgängig gemacht wird (F. Weigert).[4])

Der wichtigste umkehrbare photochemische Prozeß ist die Pflanzenassimilation. Eine Vorbedingung zur Aufklärung dieser komplizierten Reaktion ist die Kenntnis einer Reihe möglichst einfacher Fälle. Eine Anzahl umkehrbarer photochemischer heterogener Reaktionen wurde schon untersucht. Sie bezogen sich speziell auf

---

1) Über diese umkehrbare Reaktion des Chlorsilbers s. Luggin (Eders Jahrb. f. Phot. 1898. S. 163); Luther (Zeitschr. f. physik. Chemie. 1899 u. ff.); E. Baur (ebenda Bd. 45, S. 618); Friedr. Heyer (Eders Jahrb. f. Phot. 1904. S. 333).

2) Eders Jahrb. f. Phot. 1898. S. 163.

3) Ibid. 1905. S. 78.

4) Ibid. 1905. S. 78.

die photographisch so außerordentlich wichtige Umwandlung der Haloidsalze des Silbers im Lichte, auf die Änderung der elektromotorischen Kraft, der Leitfähigkeit und der Farbe usw. bei Bestrahlung. Ob sie die im Anfang gestellte Bedingung der Umkehrbarkeit erfüllen, erscheint nicht in jedem Falle sicher. Die Bedeutung der umkehrbaren photochemischen Reaktionen im chemisch homogenen System wurde von Luggin, Nernst und Wildermann erkannt, und es wurde versucht, das Gesetz aus den Erfahrungen, die man bei den gewöhnlichen chemischen Reaktionen und den irreversiblen photochemischen Vorgängen gesammelt hatte, theoretisch abzuleiten.[1])

E. Goldstein berichtet über eigentümliche umkehrbare Lichtwirkungen.[2]) Die in ultraviolettem Licht wie in Kathodenstrahlen entstehenden Nachfarben der Alkalisalze verschwinden durch Licht größerer Wellenlänge. Auch Bromsilber und Chlorsilber, das durch Kathodenstrahlen oder Tageslicht geschwärzt ist, wird völlig regeneriert, wenn man es in einer geschlossenen Röhre dem Sonnenlicht oder längere Zeit dem Tageslicht aussetzt. Die Regenerierung von geschwärztem AgBr im Sonnenlicht erklärt der Verfasser durch den bei größerer Lichtintensität höheren Dissociationsdruck, der das frei werdende Brom an die vorher geschwärzten Stellen treibt und diese wieder bromiert. In einem abgeschlossenen Rohr mit Bromsilber gelingt es nicht, Ober- und Unterseite gleichzeitig geschwärzt zu erhalten. Während die eine Seite sich färbt, entfärbt sich die andere. Jodsilber verliert in Kathodenstrahlen Jod, verbindet sich aber wieder mit demselben am Tageslicht.

Zu den umkehrbaren Reaktionen, welche ohne Belichtung nicht stattfinden, durch Belichtung erzwungen werden und von selbst im Dunklen wieder rückgängig werden, rechnet man die „Phototropie“.

Mit diesem Namen bezeichnet Marckwald[3]) die Erscheinung, daß einige organische Substanzen beim Belichten ihre Farbe ändern und im Dunklen, oder schneller beim Erwärmen auf 80° C. ihre ursprüngliche Farbe wieder erhalten. Diese Körper sind in der Lösung lichtbeständig, dagegen geht die Farbenänderung in den Kristallen (und zwar nicht in allen Richtungen gleichmäßig) vor sich, z. B. beim Chinochinolinhydrochlorid, und H. Biltz beschreibt andere Fälle der Phototropie,[4]) ebenso Stobbe,[5]) welcher die durch chemische Lichtwirkung erzeugte Farbenänderung chemischer Verbindungen „Chromatropie“ nennt.

---

1) Weigert (Eders Jahrb. f. Phot. 1905. S. 78).
2) Beibl. z. d. Annal. d. Physik 1902. S. 388; Eders Jahrb. f. Phot. 1903. S. 414.
3) Zeitschr. f. physik. Chemie 1899. Bd. 30, S. 140.
4) Eders Jahrb. f. Phot. 1900. S. 159 und 1902. S. 3.
5) Österr. Chemiker-Zeitung 1904. S. 462.

SECHSTES KAPITEL.

MESSUNG DER LICHTEMPFINDLICHKEIT. ENERGIEVERBRAUCH BEI PHOTOCHEMISCHEN REAKTIONEN.

Es kommt bei der Beurteilung einer Lichtreaktion demzufolge in Betracht: Welchen Anteil vom auffallenden Lichte die lichtempfindliche Schicht reflektiert, wieviel Licht und von welcher Wellenlänge dasselbe absorbiert wird, wieviel vom absorbierten Lichte jeder Wellenlänge in Wärme umgewandelt wird, wieviel zur Überwindung der photochemischen Induktion (s. diese) dient, welche Lichtmenge wirklich chemische Arbeit leistet und wieviel Licht vielleicht katalytisch die Auslösungen einer (eventuell sekundären) Reaktion bewirkt. Alle diese Verhältnisse sind bei der Bestimmung der Lichtempfindlichkeit einer Substanz zu berücksichtigen, obschon man für gewöhnlich in der photographischen Praxis sich einfach damit begnügt, die bei der Lichtreaktion umgesetzte Stoffmenge des lichtempfindlichen Stoffes bei Einwirkung einer bestimmten Lichtmenge quantitativ festzustellen. Das Quantum der bei der Lichtreaktion umgesetzten Stoffmenge gibt ein Maß für die *Lichtempfindlichkeit* der Substanz (s. S. 58). Andererseits bestimmt man die chemische Energie des wirkenden Lichtes auf ein bestimmtes lichtempfindliches Reagens (photographisches Papier, Photometerflüssigkeit usw.) unter Zugrundelegung der Annahme, daß zwei Lichtquellen in jenem Falle photochemisch gleich hell (gleich wirksam) sind, wenn sie in gleicher Zeit unter sonst gleichen Umständen denselben chemischen Effekt bewirken.

Es ist von Wichtigkeit, die Gesamtenergie der Lichtstrahlung einer Lichtquelle zu kennen und zu untersuchen, wieviel davon für die photochemische Reaktion in die Wirkung tritt. Die experimentelle Untersuchung zeigt, daß stets die zu chemischen Zwecken umgesetzte Strahlungsenergie nur ein Bruchteil der Gesamtmenge der Lichtstrahlung ist (vergl. S. 42). So wenig für die mechanische Energie eine unbeschränkte Umwandlungsmöglichkeit in andere Energieformen vor-

liegt, ebensowenig ist dies für die Umwandlung der strahlenden Energie möglich.[1])

Von den Strahlen einer Leuchtgasflamme, welche im lichtempfindlichen Gemisch von Chlor und Wasserstoff (= Chlorknallgas) absorbiert werden, dienen nach Bunsen-Roscoë zwei Dritteile zur Erwärmung des Gases und ein Drittel zur Leistung der Arbeit, durch welche beide Gase in den Stand gesetzt werden, sich zu HCl (Chlorwasserstoff) zu verbinden [vergl. „Photochemische Extinktion“ S. 42].

Untersuchungen über den Anteil des Lichtes, welcher beim Auffallen auf lichtempfindliche Stoffe zur Wirkung kommt, haben ergeben, daß derselbe meist sehr klein ist. So z. B. findet sich keineswegs der ganze Verbrauch an strahlender Energie (Licht) im Assimilationsprozeß der Kohlensäure durch die Pflanzen als nutzbare Arbeit wieder, sondern es wird nur ein kleiner Teil der Energie der Sonnenstrahlen in den Pflanzen bei der Assimilierung der Kohlensäure ausgenutzt.[2])

Nach Pfeffer wird unter den günstigsten Verhältnissen von einem Quadratzentimeter Oberfläche eines Oleanderblattes in einer Sekunde 0,000000537 g Stärke gebildet. Die Verbrennungswärme dieser Menge beträgt nur 9200 Erg[3]) und ebenso groß ist die Menge der zur Bildung der Stärke aus dem Lichte verbrauchten Energie. Nun beträgt aber die strahlende Energie, welche ein Quadratzentimeter an heiteren Sonnentagen empfängt, 1 500 000 Erg in der Sekunde;[4]) von dieser Menge kann die Pflanze noch nicht den hundertsten Teil zu chemischen Zwecken verbrauchen. Aus diesem Beispiele ergibt sich, daß der Bruchteil des Lichtes, der zu chemischen Zwecken ver-

---

1) Vergl. Ostwald (Zeitschr. f. physik. Chemie 1904. Bd. 50, S. 255).

2) Pfeffer, Pflanzenphysiologie I.

3) Die Einheit der Kraft (= 1 Dyne) ist diejenige Kraft, welche der Masseneinheit = 1 g die Einheit der Beschleunigung, d. h. eine Geschwindigkeitszunahme von 1 cm in 1 Sekunde erteilt. Das Gewicht von 1 kg = 980600 Dynen. Die Arbeit, welche geleistet wird, wenn ein Körper durch die Wirkung einer Kraft in der Richtung derselben um eine bestimmte Strecke fortbewegt wird, ist = dem Produkte aus Kraft mal dem Wege. Die Arbeitseinheit = 1 Erg ist diejenige Arbeit, welche die Kraft von 1 Dyne leistet, wenn sie die angegriffene Masse um 1 cm verschiebt oder, in anderer Art ausgedrückt: die Energiemenge eines Ergs kommt ungefähr der mechanischen Arbeit gleich, welche geleistet wird, wenn das Gewicht von 1 mg um 1 cm emporgehoben wird.

4) Nach Ebert übt das volle Sonnenlicht auf jeden Quadratzentimeter einer senkrecht zu den direkten Sonnenstrahlen stehenden Fläche an der Erdoberfläche einen Effekt von rund 0,035 Sekunden-Grammkalorien oder ca. 1500000 Ergs aus (Eders Jahrb. f. Phot. 1894. S. 14).

braucht wird, je nach den Umständen außerordentlich verschieden sein kann.[1])

Pinnow fand, daß bei der photochemischen Zersetzung von wässeriger Jodwasserstoffsäure im Lichte (wobei sich Jod ausscheidet) nur ein sehr geringer Bruchteil der Lichtenergie für diesen chemischen Prozeß in Frage kommt.[2])

Experimentaluntersuchungen über den Energieverbrauch, welcher der chemischen Wirkung des Lichtes bei lichtempfindlichen Ferrisalzgemischen entsprechen kann, stellte G. Lemoine[3]) an. Wenn neben der physikalischen Absorption des Lichtes, z. B. in Lösungen von Eisenchlorid und Oxalsäure, noch eine merkliche Menge Energie für den chemischen Vorgang verbraucht wird, so muß die Absorption größer sein, als in einer Lösung von Eisenchlorid allein, in welcher kein chemischer Vorgang (sondern nur physikalische Lichtabsorption) stattfindet. Durch Messungen an Lösungen von verschiedener Schichtdicke und unter Benutzung einer für Eisenchlorid ermittelten Absorptionsformel fand Lemoine, daß der chemische Lichtverbrauch nicht mehr als einige zehntausendstel des physikalischen betragen kann.

H. Ebert[4]) bestimmte die Lichtempfindlichkeit von Bromsilber (in Form von Gelatinetrockenplatten) in absolutem Maße, bezogen auf Arbeitseinheiten oder Ergs. Er ging von der Hefnerschen Amylacetat-Normallampe aus, deren Strahlung E. Wiedemann einer absoluten Messung unterzogen hatte und fand, daß die Energiemenge, welche 1 qcm der Amylacetatflamme in ihrem hellsten Teile nach allen Seiten hin in 1 Sekunde ausstrahlt $= 0{,}13 \times 4{,}7$ Grammkalorien war, das sind rund 25650000 Ergs.

Sehr genaue neuere Untersuchungen über die Gesamtstrahlung der Hefnerschen Amylacetatlampe, welche ungefähr die Helligkeit einer Stearinkerze hat, verdanken wir O. Tumlirz,[5]) welcher seine Versuchsergebnisse folgendermaßen zusammenfaßt: Steht der (vollen) Flamme der Hefner-Lampe eine Fläche von 1 qcm Inhalt in der Entfernung von 1 m so gegenüber, daß die Normale der Fläche horizontal ist und durch die Flammen-

1) Ostwald, Grundriß d. allgem. Chemie. 3. Aufl. 1899.

2) Chem. Zentralbl. 1901. II. S. 965.

3) Compt. rend. 1894. Bd. 118, S. 525; Zeitschr. f. physik. Chemie 1894. S. 712.

4) Eders Jahrb. f. Phot. 1894. S. 14; Wiedemanns Annal. d. Physik 1889. Bd. 37, S. 177.

5) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. 1903, math.-naturw. Kl. Abt. IIa. Bd. 112, S. 1382; Eders Jahrb. f. Phot. 1905. S. 13. — Vergl. Hertzsprung (Physik. Zeitschr. 1904. S. 634).

mitte hindurchgeht, so fällt auf diese Fläche in jeder Sekunde eine Strahlung, deren Energie einer Wärmemenge von $0{,}162 \times 10^{-4} \frac{\text{g-cal}}{\text{sec.}}$ oder einer Arbeit von 677 Erg äquivalent ist.

Angström berechnete den Lichteffekt der Gesamtstrahlung (Licht und Wärmestrahlen), welcher dem sichtbaren Spektrum entspricht und vom Auge als Licht wahrgenommen wird, und fand, daß er bei der Amylflamme (Hefners Normallampe) kaum 1 Prozent von der Energie der Gesamtstrahlung beträgt.

Knut Angström berichtet in der „Physik. Zeitschr.“ 1902. S. 257 bis 299 über das mechanische Äquivalent der Lichteinheit. Er bestimmte mittels des von ihm konstruierten Kompensationspyrheliometers zunächst die Energie der Gesamtstrahlung einer Hefnerlampe in Grammkalorien. Er findet den Wert der Gesamtstrahlung bei 1 m Abstand $= 0{,}0000215 \frac{\text{g-cal}}{\text{sec.}}$.

Der Lichteffekt der Gesamtstrahlung wird folgendermaßen ermittelt: Die Strahlung einer Lampe wird durch ein Spektroskop zerlegt und die nicht sichtbaren Teile des Spektrums durch Schirme abgeblendet. Alsdann werden die Strahlen des sichtbaren Spektrums durch eine Zylinderlinse zu einem weißen Bilde vereinigt. Von einer zweiten Lampe wird dagegen die Gesamtstrahlung zu einem ebensolchen Bilde vereinigt; beide Bilder werden im Photometer betrachtet und auf gleiche Helligkeit gebracht, indem die zweite Lampe geeignet aufgestellt wird. Man hat also zwei Strahlungen von physiologisch ganz gleicher Stärke und Zusammensetzung; die erste enthält aber nur die Strahlen des sichtbaren Spektrums, die andere die Gesamtstrahlung. Endlich wird die Energie beider Strahlungen mit dem Bolometer gemessen und verglichen. So ergibt sich für den Lichteffekt der Hefnerlampe 0,90 Prozent.

Der Lichteffekt einer Acetylenflamme bestimmt sich auf dieselbe Weise zu 5,5 Prozent.

Sowohl bei der Benutzung des einen oder anderen Wertes ergibt sich, daß schon die Strahlungsenergie von einer absoluten Einheit, d. h. ein Erg der Gesamtstrahlung, beim Belichten und Entwickeln der Bromsilbergelatineplatte einen nachweisbaren photographischen Eindruck (latentes, entwicklungsfähiges Lichtbild) hervorbringt, obwohl in einem Erg nicht mehr als 1 Prozent photographisch wirksamer Strahlen enthalten ist.

Bedenkt man, daß von der wirksamen Strahlung der verwendeten Lichtquelle nur wieder ein sehr geringer Bruchteil in chemische Energie umgesetzt wird, so erkennt man, daß die Bromsilbergelatineplatte eines der empfindlichsten Reagentien für sehr geringe Arbeitsmengen strahlender Energie ist, das wir konstruieren können.

SIEBENTES KAPITEL.

NOTWENDIGKEIT DER BESTRAHLUNG DER LICHTEMPFINDLICHEN MATERIEN ZUR EINLEITUNG EINES PHOTOCHEMISCHEN PROZESSES.

Wenn zwei Substanzen unter dem Einfluß des Lichtes zu einer wechselseitigen chemischen Reaktion gezwungen werden sollen, so gilt die Regel, daß der photochemische Prozeß nur dann vor sich geht, wenn die beiden Substanzen miteinander gemischt oder in unmittelbarer Berührung dem Lichte ausgesetzt (oder „insoliert") werden. Es ist wohl denkbar, daß der Zustand gesteigerter Verbindungsfähigkeit bei getrennter Belichtung (Insolation) eintreten kann, jedoch sind solche Fälle nicht mit Sicherheit nachgewiesen.[1])

Diese Frage wurde insbesondere beim Chlor und seinen Verbindungen untersucht. Es zeigten genaue Versuche, daß Chlor und Wasserstoff jedes für sich allein belichtet und dann im Finstern gemischt sich nicht zu Chlorwasserstoff vereinen, während bei Einwirkung des Lichtes auf das Gemisch beider sofort Vereinigung erfolgt (Bunsen und Roscoë).

Auch Askenasy und V. Meyer[2]) fanden, daß Chlor und Wasserstoff, wenn sie separat mit Sonnenlicht mittels Brenngläser intensiv und andauernd bestrahlt und dann unmittelbar im Dunklen zusammengebracht wurden, sich nicht zu HCl vereinigten. (Vergl. S. 114.)

Kohlenoxyd, Äthan, Propan sowie Acetylen in ihrer Mischung mit Chlorgas üben im Dunklen keine Wirkung aufeinander aus, ebensowenig wenn beide Gase zuvor jedes für sich belichtet wurden; wohl aber verbinden sie sich direkt mit Chlor unter

---

1) Vergleiche weiter unten die lichtelektrischen Erscheinungen beim Bestrahlen von Luft mit ultraviolettem Lichte, bei welchem die Luft an und für sich ionisiert wird, ohne daß damit gesteigerte Reaktionsfähigkeit eintreten würde.

2) Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 37, S. 103; Dammer, Handb. d. anorgan. Chemie. IV, S. 199.

Einwirkung des Lichtes, wenn sie mit Chlor gemischt belichtet werden.[1])

Alle diese Versuche deuten darauf hin, daß zur Einleitung eines photochemischen Prozesses jene Agentien, welche zur photochemischen Reaktion gezwungen werden sollen, in inniger Berührung gleichzeitig vom Lichte bestrahlt werden müssen. Ob diese Regel allgemein gültig ist oder nicht, läßt sich nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse jedoch nicht entscheiden.

---

1) Römer (Liebigs Annal. d. Chemie. 1886. Bd. 233, S. 189).

ACHTES KAPITEL.

DIREKTE UND LATENTE LICHTBILDER. PHOTOGRAPHISCHE BILDENTWICKLUNG.

In zahlreichen Fällen bringt das Licht eine dem Auge unmittelbar wahrnehmbare chemische Veränderung hervor (Schwärzung von Silbersalzen, Bräunung von Bichromaten auf Papier im Lichte usw.), was man dann *direkte Lichtwirkung* nennt; die auf diese Weise entstehenden *photographischen Bilder* nennt man *direkte Lichtbilder* (direktes photographisches Kopierverfahren). Die hierbei auftretende sichtbare Veränderung der lichtempfindlichen Substanz ist durch die chemische Analyse quantitativ zu bestimmen (Übergang von weißem Chlorsilber in dunkles Silbersubchlorid, Reduktion der Chromate zu braunem Chromdioxyd usw.).

Gewisse Silberverbindungen (AgJ, $AgBr$, $AgCl$) und Quecksilberverbindungen verändern sich bei sehr kurzer Belichtung in keinerlei direkt sichtbaren Weise, trotzdem sie minimal chemisch oder physikalisch verändert wurden. Diese Lichtwirkungen sind so gering, daß sie durch die quantitative chemische Analyse nicht nachgewiesen werden können; es ist aber ein verborgenes Lichtbild (*latentes Lichtbild*) vorhanden, welches sich insbesondere durch erhöhte Reduzierbarkeit der belichteten Silberverbindung gegen Reduktionsmittel äußert. Diese Reduktionsmittel (Eisensalz, Pyrogallol, Hydrochinon usw.) müssen so gewählt werden, daß sie das unbelichtete Silbersalz nicht, dagegen das belichtete stark zu metallischem Silber reduzieren; dann wird das latente Lichtbild deutlich sichtbar werden („*hervorgerufen*" oder „*entwickelt*"). Die „Entwicklung" der latenten Lichtbilder kann auch durch Einwirkung von Dämpfen erfolgen, welche sich auf die belichteten Stellen stärker kondensieren als auf die nicht belichteten (s. u.), worauf das Prinzip der *Daguerreotypie* (Entwicklung mit Quecksilberdampf) beruht. Diese Entwicklungsvorgänge sollen weiter unten genauer besprochen werden.

In der photographischen Praxis wird das Wort „Bildentwicklung" jedoch noch im weiteren Sinne gebraucht, z. B. ist das durch Belichten von Ferrioxalat auf Papier entstehende direkte Lichtbild (Ferrooxalat) wegen seiner blassen Färbung wenig sichtbar; läßt man jetzt rotes Blutlaugensalz einwirken, so bildet sich an den belichteten Stellen tiefblaues Turnbullsblau und das Lichtbild erscheint kräftig. In diesem Falle tritt das bei der direkten Belichtung primär entstandene Ferrosalz quantitativ in die Reaktion und es ist die durch das Licht bewirkte primäre photochemische Spaltung der sensiblen Substanz nicht weiter gesteigert worden, sondern stationär geblieben. Dasselbe gilt von dem Entwickeln von Pigmentbildern (Chromatgelatine) mit heißem Wasser, bei der Platinotypie usw.

Im latenten Lichtbild auf Bromsilber oder dergl. ist aber anfänglich eine Zerspaltung so minimal, daß sie sich der quantitativen chemischen Analyse entzieht; erst die nachfolgende Behandlung mit Entwicklersubstanzen spaltet große, quantitativ leicht bestimmbare Mengen des belichteten Bromsilbers in metallisches Silber und Brom; durch diese „Entwicklungsvorgänge im engeren Sinne des Wortes" werden im Endprodukte weitaus größere Mengen eines chemischen Zersetzungsproduktes geschaffen, als durch die primäre Lichtwirkung ursprünglich erzeugt wurden. Es lassen sich auch gesetzmäßige Beziehungen zwischen wirkender Lichtmenge und der Masse des Silberniederschlages ermitteln; sie sind am besten für Bromsilbergelatineplatten bestimmt und in „den Schwärzungsgesetzen für Bromsilbergelatine mit Entwicklung" (s. S. 49) zum Ausdrucke gebracht. Nicht nur Bromsilber, sondern auch Jod- und Chlorsilber, Quecksilberjodid und manche andere lichtempfindliche Substanzen sind einer wahren Entwicklung des latenten Lichtbildes fähig.

Bei manchen Arten von lichtempfindlichen Schichten bewirkt das Licht eine dauernde Veränderung, welche nach Aufhören der Lichtwirkung eine bleibende ist. Z. B. erhält sich das photographische entwicklungsfähige latente Lichtbild auf Bromsilbergelatine im Finstern monate-, ja jahrelang, während das analoge photographische Bild auf Jodsilbergelatine schon nach wenigen Tagen im Dunkeln verschwindet (wie Lüppo-Cramer genau feststellte)[1]) und sich die

1) Phot. Korresp. 1903. S. 611. Beim schwachen Belichten von Jodsilber in Form von Gelatineemulsion oder Kollodiumbadeplatten (mit überschüssigem Jodkalium hergestellt und dann gewaschen) entsteht ein latentes (unsichtbares) Lichtbild, welches mit photographischen Entwicklern sich entwickeln läßt, aber bald von selbst verschwindet. Auch die latenten Lichtbilder auf Jod- und Bromquecksilber gehen in kurzer Zeit im Dunklen von selbst zurück und verschwinden bald gänzlich (Lüppo-

ursprüngliche Verbindung rückbildet. Man nimmt an, daß der durch Lichtwirkung erzwungene Zersetzungsprozeß des Jodsilbers in Subjodid und Jod nach dem Schema

$$5\,AgJ \underset{\text{im Dunkeln}}{\overset{\text{im Lichte}}{\rightleftarrows}} 2\,Ag_2J + AgJ_3$$

von links nach rechts verläuft (Eder),[1] während im Finstern der Prozeß rückläufig wird und das allmähliche Zurückgehen des Lichtbildes herbeiführt. Es liegt hier eine sogenannte „umkehrbare Reaktion" vor, über welche weiter unten ausführlicher gesprochen werden wird. Bei manchen photochemischen Prozessen ist diese Tendenz des Zurückgehens des Lichtbildes sehr gering, bei anderen aber beträchtlich groß; jedoch kann man häufig durch Beseitigen des einen Teils der Reaktionsprodukte usw. den Rückbildungsprozeß mehr oder weniger hemmen.

Latente Lichtbilder können nicht nur auf Silberhaloiden (resp. Quecksilberhaloiden usw.), sondern auch auf reinen Metallplatten oder Glastafeln durch Licht und durch elektrische Entladungen entstehen. Zur Entdeckung der latenten Lichtbilder im allgemeinen dienen vier Methoden: 1. benutzt man die Änderung der Adhäsion oder der Kapillarkonstanten, wie bei der Daguerreotypie, den Moserschen Hauchbildern (s. d.); 2. die Änderung der chemischen Reaktionsfähigkeit, wie bei der Entwicklung, z. B. die Entwicklung von Bromsilbergelatineplatten mit reduzierenden Entwicklern; 3. kann man die Änderung der elektromotorischen Kraft eines photoelektrischen Elementes und 4. endlich die Widerstandsänderung gegen den elektrischen Strom beobachten, welche der Stoff unter verschiedenen Bedingungen erleidet.[2]

Cramer), dagegen hält Bromsilbergelatine in Form von Gelatineemulsion-Trockenplatten das latente Lichtbild über Jahr und Tag. Diese Umkehrbarkeit der erwähnten Lichtreaktionen läßt sich durch die Annahme erklären, daß sich bei dem Schwärzungsprozesse des Jodquecksilbers und Jodsilbers Jod abspaltet, welches in der Schicht bleibt oder durch sekundäre Prozesse in Jodwasserstoff, Jodkalium usw. übergeht; sobald der zersetzende Reaktionszwang des Lichtes aufhört, vereinigt sich das Jod wieder mit dem Subjodid und es entsteht die ursprüngliche Substanz. Wird das im Lichte abgespaltene Halogen aber gänzlich und zufolge gewisser Zusätze in einer nicht reaktionsfähigen Form gebunden, so tritt das Zurückgehen des Lichtbildes nicht mehr ein; dies ist der Fall bei Bromsilbergelatine, dessen Lichtbild lange (wenn auch im Verlaufe mehrerer Jahre nicht gänzlich) bestehen bleibt.

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1905. S. 88.

2) J. Ch. Bose (Brit. Journ. of Phot. 1902. S. 590, 608 u. 627; Eders Jahrb. f. Phot. 1904. S. 327).

In der photographischen Praxis wird das Wort „Bildentwicklung" jedoch noch im weiteren Sinne gebraucht, z. B. ist das durch Belichten von Ferrioxalat auf Papier entstehende direkte Lichtbild (Ferrooxalat) wegen seiner blassen Färbung wenig sichtbar; läßt man jetzt rotes Blutlaugensalz einwirken, so bildet sich an den belichteten Stellen tiefblaues Turnbullsblau und das Lichtbild erscheint kräftig. In diesem Falle tritt das bei der direkten Belichtung primär entstandene Ferrosalz quantitativ in die Reaktion und es ist die durch das Licht bewirkte primäre photochemische Spaltung der sensiblen Substanz nicht weiter gesteigert worden, sondern stationär geblieben. Dasselbe gilt von dem Entwickeln von Pigmentbildern (Chromatgelatine) mit heißem Wasser, bei der Platinotypie usw.

Im latenten Lichtbild auf Bromsilber oder dergl. ist aber anfänglich eine Zerspaltung so minimal, daß sie sich der quantitativen chemischen Analyse entzieht; erst die nachfolgende Behandlung mit Entwicklersubstanzen spaltet große, quantitativ leicht bestimmbare Mengen des belichteten Bromsilbers in metallisches Silber und Brom; durch diese „Entwicklungsvorgänge im engeren Sinne des Wortes" werden im Endprodukte weitaus größere Mengen eines chemischen Zersetzungsproduktes geschaffen, als durch die primäre Lichtwirkung ursprünglich erzeugt wurden. Es lassen sich auch gesetzmäßige Beziehungen zwischen wirkender Lichtmenge und der Masse des Silberniederschlages ermitteln; sie sind am besten für Bromsilbergelatineplatten bestimmt und in „den Schwärzungsgesetzen für Bromsilbergelatine mit Entwicklung" (s. S. 49) zum Ausdrucke gebracht. Nicht nur Bromsilber, sondern auch Jod- und Chlorsilber, Quecksilberjodid und manche andere lichtempfindliche Substanzen sind einer wahren Entwicklung des latenten Lichtbildes fähig.

Bei manchen Arten von lichtempfindlichen Schichten bewirkt das Licht eine dauernde Veränderung, welche nach Aufhören der Lichtwirkung eine bleibende ist. Z. B. erhält sich das photographische entwicklungsfähige latente Lichtbild auf Bromsilbergelatine im Finstern monate-, ja jahrelang, während das analoge photographische Bild auf Jodsilbergelatine schon nach wenigen Tagen im Dunkeln verschwindet (wie Lüppo-Cramer genau feststellte)[1]) und sich die

1) Phot. Korresp. 1903. S. 611. Beim schwachen Belichten von Jodsilber in Form von Gelatineemulsion oder Kollodiumbadeplatten (mit überschüssigem Jodkalium hergestellt und dann gewaschen) entsteht ein latentes (unsichtbares) Lichtbild, welches mit photographischen Entwicklern sich entwickeln läßt, aber bald von selbst verschwindet. Auch die latenten Lichtbilder auf Jod- und Bromquecksilber gehen in kurzer Zeit im Dunklen von selbst zurück und verschwinden bald gänzlich (Lüppo-

ursprüngliche Verbindung rückbildet. Man nimmt an, daß der durch Lichtwirkung erzwungene Zersetzungsprozeß des Jodsilbers in Subjodid und Jod nach dem Schema

$$5\,AgJ \underset{\text{im Dunkeln}}{\overset{\text{im Lichte}}{\rightleftarrows}} 2\,Ag_2J + AgJ_3$$

von links nach rechts verläuft (Eder),[1] während im Finstern der Prozeß rückläufig wird und das allmähliche Zurückgehen des Lichtbildes herbeiführt. Es liegt hier eine sogenannte „umkehrbare Reaktion“ vor, über welche weiter unten ausführlicher gesprochen werden wird. Bei manchen photochemischen Prozessen ist diese Tendenz des Zurückgehens des Lichtbildes sehr gering, bei anderen aber beträchtlich groß; jedoch kann man häufig durch Beseitigen des einen Teils der Reaktionsprodukte usw. den Rückbildungsprozeß mehr oder weniger hemmen.

Latente Lichtbilder können nicht nur auf Silberhaloiden (resp. Quecksilberhaloiden usw.), sondern auch auf reinen Metallplatten oder Glastafeln durch Licht und durch elektrische Entladungen entstehen. Zur Entdeckung der latenten Lichtbilder im allgemeinen dienen vier Methoden: 1. benutzt man die Änderung der Adhäsion oder der Kapillarkonstanten, wie bei der Daguerreotypie, den Moserschen Hauchbildern (s. d.); 2. die Änderung der chemischen Reaktionsfähigkeit, wie bei der Entwicklung, z. B. die Entwicklung von Bromsilbergelatineplatten mit reduzierenden Entwicklern; 3. kann man die Änderung der elektromotorischen Kraft eines photoelektrischen Elementes und 4. endlich die Widerstandsänderung gegen den elektrischen Strom beobachten, welche der Stoff unter verschiedenen Bedingungen erleidet.[2]

Cramer), dagegen hält Bromsilbergelatine in Form von Gelatineemulsion-Trockenplatten das latente Lichtbild über Jahr und Tag. Diese Umkehrbarkeit der erwähnten Lichtreaktionen läßt sich durch die Annahme erklären, daß sich bei dem Schwärzungsprozesse des Jodquecksilbers und Jodsilbers Jod abspaltet, welches in der Schicht bleibt oder durch sekundäre Prozesse in Jodwasserstoff, Jodkalium usw. übergeht; sobald der zersetzende Reaktionszwang des Lichtes aufhört, vereinigt sich das Jod wieder mit dem Subjodid und es entsteht die ursprüngliche Substanz. Wird das im Lichte abgespaltene Halogen aber gänzlich und zufolge gewisser Zusätze in einer nicht reaktionsfähigen Form gebunden, so tritt das Zurückgehen des Lichtbildes nicht mehr ein; dies ist der Fall bei Bromsilbergelatine, dessen Lichtbild lange (wenn auch im Verlaufe mehrerer Jahre nicht gänzlich) bestehen bleibt.

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1905. S. 88.

2) J. Ch. Bose (Brit. Journ. of Phot. 1902. S. 590, 608 u. 627; Eders Jahrb. f. Phot. 1904. S. 327).

NEUNTES KAPITEL.

EINFLUSS VON LICHT VERSCHIEDENER WELLENLÄNGE AUF REAKTIONEN. — DRAPERS ABSORPTIONSGESETZ. CHEMISCHE LICHTWIRKUNGEN ALS RESONANZERSCHEINUNGEN.

Je nach der Natur des insolierten (belichteten) Körpers kann Licht jeder Wellenlänge, vom Infrarot angefangen bis zum äußersten Ultraviolett kürzester Wellenlänge, chemische Lichtreaktionen herbeiführen.

Diejenigen Strahlen des Sonnenspektrums, welche bei diesen Prozessen die überwiegendste Wirkung zeigen, nennt man häufig ‚aktinische Strahlen", und die chemische Wirkung des Lichtes „Aktinismus". Weil auf die Mehrzahl der untersuchten Substanzen das violette Ende des Spektrums, das sind die Lichtstrahlen kürzerer Wellenlänge, am stärksten einwirken, so bezeichnet man mitunter, nach Wollastons Vorgange (1802), die brechbarsten Strahlen schlechtweg als „chemisch-wirksame oder aktinische Strahlen". Es gibt aber keine Farbe, welche chemisch absolut unwirksam wäre, ja auf viele Substanzen äußert das rote Licht einen stärkeren Einfluß als das violette. Ebensowenig haltbar ist die Bezeichnung der stärker brechbaren Strahlen als „reduzierende" und der weniger brechbaren als „oxydierende", welche von Ritter 1801 und Davy 1812[1]) stammt.

Man muß vielmehr nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnis von den chemischen Wirkungen verschiedenfarbigen Lichtes (Lichtes verschiedener Wellenlänge) sagen, daß es in erster Linie von der chemischen Beschaffenheit des lichtempfindlichen Körpers oder des Reaktionsgemisches, sowie von dessen Absorptionsvermögen gegen

1) Davy, Elemente d. chem. Teils der Naturwiss. 1814. S. 185. Ferner: Link und Heinrich, „Über die Natur des Lichtes". 1808. — Landgrebe, „Über das Licht". 1834. — Hunt, „Researches on light". 1. Aufl. 1844; 2. Aufl. 1854. — Becquerels „La Lumière". 1868. — Eder, „Geschichte der Photochemie" (Photogr. Korresp. 1881. S. 9 u. ff.). — Eder, „Über die chemischen Wirkungen des farbigen Lichtes". 1879; Auszug Beibl. Ann. Phys. Chem. 1880.

Licht abhängt, ob rotes, gelbes, grünes, violettes oder ultraviolettes Licht besonders kräftig wirksam ist; ferner kann die Lichtreaktion je nach der Natur (chemischen Konstitution) der lichtempfindlichen Substanz sich als Oxydation, Reduktion, Photolyse, Photosynthese usw. äußern, ohne daß eine bestimmte Reaktionstype prinzipiell an eine besondere Lichtart von bestimmter Wellenlänge gebunden wäre.

Das Drapersche Absorptionsgesetz.

Bei den photochemischen Prozessen wird Licht absorbiert und zwar je nach der Natur und Farbe des lichtempfindlichen Körpers Licht von bestimmter Wellenlänge. Bald wirkt hauptsächlich das ultraviolette Licht, wie bei Chlorsilber oder den lichtempfindlichen Gemischen von Quecksilberchlorid und Oxalsäure in wässeriger Lösung, bald insbesondere das gelbgrüne Licht, wie beim Ausbleichen von Eosin auf Papier oder beim Eosinsilber, bald wirken ausgedehnte Regionen des gesamten sichtbaren Spektrums, wie bei dem mit Cyanin, Isocyanin oder Nigrosinen usw. gefärbten Bromsilber (mit Entwicklung) oder beim Unlöslichwerden des Asphaltes im Lichte. Stets wird Licht bestimmter Wellenlänge in diesen lichtempfindlichen Stoffen absorbiert, wovon ein Teil des Lichtes chemische Arbeit leistet (s. u.). Jede Art von Licht, jede Farbe des Spektrums kann chemische Wirkung veranlassen und es hängt von der Beschaffenheit des lichtempfindlichen Stoffes ab, ob das Licht größerer oder kleinerer Wellenlänge wirkt.

Nur jene Lichtstrahlen verursachen chemische Veränderungen eines Körpers, welche von diesem verschluckt (absorbiert) werden, und zwar sprach Draper[1]) vor mehr als fünfzig Jahren den Satz aus: Bei jeder durch das Licht verursachten chemischen Veränderung eines Körpers werden gewisse Strahlen von bestimmter Wellenlänge absorbiert und ohne Absorption ist überhaupt keine photochemische Veränderung möglich.

Man darf jedoch den Draperschen Satz nicht umkehren; man darf nicht glauben, daß alles Licht, welches von den Substanzen (auch chemischen Reaktionsgemischen) absorbiert wird, auch wirklich chemische Arbeit leiste.[2]) Es gibt viele gefärbte Stoffe, welche Licht

1) Philosoph. Magazin. Bd. 19, S. 195; Bd. 51, S. 161; [4] Bd. 44, S. 422; Chem. Zentralbl. 1851. S. 705; 1873. S. 241.

2) Es wäre ganz falsch, wenn man den Draperschen Satz „Jeder lichtempfindliche Körper absorbiert Licht“ umkehren wollte, wie dies z. B. Grebe in seiner „Dynamik der Photochemie“ 1895 getan hat, welcher sagte „Jeder Körper, welcher Licht absorbiert, ist (photochemisch) lichtempfindlich“. Daß es unzulässig ist, in dieser Weise den Draperschen Satz umzukehren, besprach Eder (Phot. Korresp. 1895. S. 264).

absorbieren, ohne daß die „strahlende Energie“ (Licht) in „chemische Energie“ umgesetzt würde; in vielen Fällen wird das absorbierte Licht in Wärme umgesetzt (Absorption von Licht in Ruß, in Ocker, gefärbten Gläsern usw.), aber in anderen Fällen wird das Licht teils in chemische Arbeit, teils in Wärme umgesetzt [vergl. S. 12 und 13].

Während des photochemischen Prozesses wird also Licht absorbiert, und zwar mehr, als dieselbe Substanz davon absorbieren würde, wenn das Licht durchginge, ohne eine chemische Aktion auszuüben; man unterscheidet daher zwischen optischer und chemischer Absorption (Extinktion) des Lichtes. Wenn z. B. Licht eine Schicht von reinem Chlorgas durchstrahlt, so erfährt es eine Schwächung durch Absorption, wobei der Energieverlust des Lichtes in der entwickelten Wärme wiederzufinden ist. Geht das Licht aber durch das lichtempfindliche Gemisch von Chlor und Wasserstoff, so wird außerdem noch ein Bruchteil des Lichtes zur Leistung von chemischer Arbeit verbraucht (Bildung von HCl), was eine stärkere Lichtabsorption bedingt (s. S. 32). Dieser weitere Lichtverlust wird durch den photochemischen Prozeß verursacht und wurde von Bunsen und Roscoë als „photochemische Extinktion“ bezeichnet. Der Lichtverlust nimmt mit der Weglänge (Dicke der Schicht) zu (s. S. 66). Nennt man die einfallende Lichtmenge J_0 und die hindurchgehende J, ferner diejenige Schichtendicke (Weglänge), nach deren Zurücklegung das Licht auf $\frac{1}{10}$ geschwächt ist $= \frac{1}{\alpha}$, so gilt die Beziehung $J = J_0 \cdot 10^{-h\alpha}$ und $\alpha = \frac{1}{h} \log\left(\frac{J_0}{J}\right)$, wo h eine beliebige Weglänge ist. Setzt man $h = 1$, so wird $J = J_0 \cdot 10^{-\alpha}$ und $\alpha = \log \frac{J_0}{J}$. Bunsen und Roscoë nennen α den Extinktionskoeffizienten; er ist der Logarithmus des Verhältnisses der Lichtintensitäten des auffallenden und durchfallenden Lichtes bei einer Schichtendicke, die $= 1$ ist.

Der chemische Extinktionskoeffizient für Chlorknallgas wurde von Bunsen und Roscoë scharf bestimmt;[1]) von den Strahlen einer Leuchtgasflamme, welche im Chlorknallgas absorbiert werden, dienen etwa zwei Drittel zur Erwärmung des Gases und ein Drittel zur Leistung der Arbeit, so daß die beiden Gase in den Stand gesetzt werden, sich chemisch zu verbinden. Die Extinktion ist proportional der Dichtigkeit (Konzentration) der absorbierenden Substanz (Bunsen).[2]) Das Licht, welches durch Chlorknallgas, Ammoniumferricitratlösung (Draper),[3])

1) Philosoph. Magazin. Bd. 19, S. 195; 51, S. 161; (4) 44, S. 422.
2) Poggend. Annal. d. Physik. Bd. 193, S. 595.
3) Ibid. Bd. 96, S. 373; 101, S. 275; 108, S. 193.

ein Gemisch von Eisenchlorid und Oxalsäure (Marchand),[1]) Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat (Eder)[2]) usw. gegangen ist, übt zum zweitenmal auf dieselbe Substanz keine chemische Wirkung aus, wenn die lichtempfindliche Schicht genügend dick war; es ist eben eine wesentliche Funktion des Extinktionskoeffizienten und der Schichtendicke.[3])

Gegen die von Bunsen und Roscoë eingeführte Unterscheidung der chemischen und optischen Extinktion hat E. Pringsheim[4]) eingewendet, es sei nicht bewiesen, daß derselbe Anteil der Strahlung, welcher in reinem Chlor zur Erwärmung diene, auch im Chlorknallgas dieselbe Wirkung äußere, sondern es sei möglich, daß, wenn Gelegenheit zur chemischen Wirkung da ist, ein viel größerer Anteil der absorbierten Strahlung zu der der Bildung der Salzsäure vorhergehenden Zustandsänderung des Chlors verwendet wurde.

Die Größe der Extinktion ist je nach der Natur der lichtempfindlichen Substanz verschieden. Sie ist bei dem gelblichen Gemisch von Chlorgas und Wasserstoffgas viel größer, als bei dem farblosen Jodwasserstoffgas, welches (im Gegensatz zu Cl + H) im Lichte in Jod und Wasserstoff gespalten wird und dabei eine äußerst geringe, selbst in dicken Schichten kaum bemerkliche Extinktion ausübt, wie weiter unten genauer beschrieben werden wird. Dagegen ist die Lichtextinktion in den wässerigen Lösungen lichtempfindlicher Ferri- oder Uranylsalze, in Chromatgelatineschichten oder dergl. so bedeutend, daß das Licht beim Eindringen ins Innere der Flüssigkeitsschichten sehr bald in hohem Grade geschwächt und schon beim Passieren mäßig dicker Schichten keine chemische oder photographische Wirkung mehr hervorzubringen vermag.

Die Abhängigkeit des photochemischen Prozesses von der verschiedenen Dicke der durchstrahlten lichtempfindlichen Schichten und der Lichtabsorption wird in einem späteren Kapitel näher erörtert werden (s. S. 66).

Lichtwirkungen als Resonanzerscheinungen.

Die chemische Wirkung des Lichtes kann man auch als Resonanzerscheinung auffassen, wie Eder gelegentlich eines Vortrages zur Daguerrefeier der Photographischen Gesellschaft in Wien 1889 näher ausführte.[5]) Wenn eine auf einem lichtempfindlichen

---

1) Marchand, Etude sur la farce chimique contenue dans la lumiere des soleil. 1875.

2) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. Bd. 80 (2), S. 636.

3) Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie. 1903. 2. Aufl. II. 1, S. 1058.

4) Wiedem. Annal. d. Physik. 1887. Bd. 32, S. 384.

5) Phot. Korresp. 1889. S. 515.

Körper eintreffende Lichtwelle mit der intermolekularen Eigenschwingung der Atome des belichteten Körpers im Einklange schwingt, so wirkt die Lichtwelle auf das Molekül ein und vermehrt die Amplitude des schwingenden Moleküls (oder der Atome). Dabei kann die Lichtwelle die Amplitude der Eigenschwingung der Atome sehr bedeutend steigern, so daß beim Überschreiten einer gewissen Grenze ein Zerreißen des Molekülverbandes eintritt, d. h. es tritt dann photochemische Zersetzung ein. Der vom Lichte getroffene Körper nimmt nur diejenigen Schwingungen der Lichtwellen auf (absorbiert nur solches Licht), mit welchen seine Moleküle selbst synchron schwingen oder zu schwingen imstande sind; so hängt die Lichtabsorption mit der intermolekularen Konstitution chemischer Verbindungen zusammen. Färbt man Bromsilber mit Eosin oder anderen Farbstoffen, welche sich mit dem Bromsilberkern chemisch oder durch Molekularanziehung innig verbinden, so kann die Lichtabsorption für die dem betreffenden Farbstoff eigentümliche Absorptionszone (im Spektrum) erhöht werden und dabei die Lichtempfindlichkeit des gefärbten Bromsilbers durch Resonanzwirkung des Lichtes[1]) in derselben Zone gesteigert werden (s. X., XII. und XXI. Kapitel).

1) Auch Quincke erklärt die chemische Wirkung des Lichtes als Resonanzerscheinung (Eders Jahrb. f. Phot. 1905. S. 5). — Vergl. auch S. 50, 86 und 93 dieses Werkes.

ZEHNTES KAPITEL.

STEIGERUNG DER CHEMISCHEN LICHTWIRKUNG DURCH BEIGEMENGTE LICHTABSORBIERENDE KÖRPER. FARBENSENSIBILISATOREN.

H. W. Vogel sowie bei späteren Arbeiten J. M. Eder und andere fanden, daß nicht nur die Absorption des lichtempfindlichen Körpers selbst, sondern auch die Absorption von beigemengten Stoffen bei der chemischen Wirkung des Lichtes eine wichtige Rolle spielen könne. Viele beigemengte Farbstoffe machen Brom- und Chlorsilber für diejenigen Strahlen des Spektrums empfindlich, welche von dem Farbstoff optisch absorbiert werden, wodurch man imstande ist, die genannten Silbersalze für die bis dahin photographisch unwirksam gehaltenen gelben und roten Strahlen des Spektrums lichtempfindlich zu machen (s. voriges Kapitel). Diese Stoffe nennt man nach H. W. Vogel optische Sensibilisatoren oder Farbensensibilisatoren. Dieselben wurden in ihrem Verhalten gegen Bromsilbergelatine außer von Vogel namentlich von J. M. Eder (Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. 1884. Bd. 90; 1885. Bd. 92; vergl. dieses Handbuch, 3. Band, und E. Valenta[1]) u. a.) untersucht.

Anfangs war die Wirkung der Farbensensibilisatoren nur für das entwicklungsfähige latente Lichtbild mit photographischem Entwickler gefunden worden; Andresen[2]) und Eder[3]) stellten später fest, daß auch das mit Eosin usw. gefärbte Chlor- und Bromsilber bei der direkten Schwärzung die Phänomene der „optischen“ Farbensensibilisierung zeigt (s. Bd. III. 5. Aufl. 1903. S. 771); vergl. das Kapitel „Silberverbindungen“ weiter unten.

Es zeigen aber nicht alle Farbstoffe diese Wirkung auf Bromsilber und Chlorsilber.

---

1) Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. Wien-Halle 1904.

2) Phot. Korresp. 1898. S. 504.

3) Eders Jahrb. f. Phot. 1903. S. 300.

Bei vielen lichtempfindlichen Substanzen, wie Ammoniumferrioxalat, Kaliumbichromat, Urannitrat, Ferridcyankalium, ist ein Einfluß der sogenannten optischen Sensibilisatoren gar nicht zu erkennen (Carey Lea);[1] Tschörner zeigte,[2] daß bei lichtempfindlichen Gemischen von Bichromat mit Gelatine oder Albumin ein günstiger Einfluß von Farbensensibilisatoren (wie Erythrosin) nicht nachweislich ist; wohl aber wirken Chininsulfat sowie Akridin als optische Sensibilisatoren für wässerige Lösungen von Jodwasserstoff, indem sie mehr Licht in die chemische Arbeit einbeziehen und die Oxydation des Jodwasserstoffs beschleunigen (Pinnow).[3]

O. Gros fand, daß Farbstoffzusatz (z. B. Eosin) in Eders Aktinometergemisch von Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend erhöht und daß auch fremde Farbstoffe die Lichtempfindlichkeit gewisser Leukobasen und Farbstoffe stark steigern.[4] — Es scheinen also nach diesen und anderen ähnlichen Beobachtungen die optischen Sensibilisierungsvorgänge nicht so vereinzelt dazustehen, wie man lange glaubte.

---

1) Jahresber. f. Chemie. 1874. S. 170.
2) Phot. Korresp. 1905. S. 416.
3) Eders Jahrb. f. Phot. 1904. S. 347 u. 352.
4) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1901. Bd. 37, S. 192.

ELFTES KAPITEL.

LICHTMENGE UND PHOTOCHEMISCHER EFFEKT. PHOTOGRAPHISCHE REZIPROZITÄTSREGEL. SCHWELLENWERT.

Ein photochemischer Prozeß verläuft im allgemeinen um so rascher, je größer die Intensität des Lichtes ist, welches in der Zeiteinheit zur Wirkung kommt. Bis zu einem gewissen Grade schreitet der photochemische Prozeß um so weiter vor, je länger das Licht einwirkt; bei manchen Lichtreaktionen schreitet der Prozeß bis zur völligen Umsetzung der in Zersetzung befindlichen Substanzen vor, bei anderen Lichtreaktionen aber nicht (s. S. 27 und 65).

Das Produkt der Lichtintensität (i) und der Zeitdauer der Bestrahlung (t) nennt man „Lichtmenge".[1] Wenn die Umsetzung gleichmäßig verläuft, so ist in der Regel der photochemische Effekt (E) des Lichtes auf eine lichtempfindliche Substanz oder ein Reaktionsgemisch proportional dem Produkte der Lichtintensität (i) des zur Wirkung gelangenden Lichtes und der Zeitdauer der Bestrahlung (t), oder E ist proportional dem Produkte $i \cdot t$, d. h. der photochemische Effekt ist beim regulären Verlauf einer Lichtreaktion proportional der zur Wirkung gelangenden Lichtmenge.

Man nimmt an, daß derselbe photochemische Effekt auf eine lichtempfindliche Substanz erzielt wird, wenn die zugeführte Lichtmenge dieselbe ist, wobei die Belichtungszeit um so kürzer genommen werden kann, je größer die Lichtintensität oder Lichtstärke ist und umgekehrt.

---

1) Abney schlug vor, das Produkt von Intensität und Zeit ($i \cdot t$) „ein Talbot" zu nennen, ähnlich wie die Elektriker von einem Ampère, Ohm oder Watt sprechen. Die Einheit der Zeit t ist naturgemäß eine Sekunde. Die Einheit für i kann nicht so leicht angegeben werden, weil die Wellenlänge des Spektrums von Einfluß auf den photochemischen Effekt ist (Eders Jahrb. f. Phot. 1897. S. 348).

Beobachtet man in einem speziellen Falle z. B. eine bestimmte photographische Schwärzung von Chlorsilberpapier als ein Maß des photochemischen Effektes (der Lichtwirkung), so ist der photographische Effekt (E)

$$E = i \cdot t \cdot k,$$

worin k eine konstante Größe bedeutet, welche von der Natur und Lichtempfindlichkeit der belichteten Chlorsilberschicht abhängt und zu deren Bestimmung man die Wellenlänge des einwirkenden Lichtes, die Präparationsart des Chlorsilbers, die Temperatur, Dicke der Schicht usw. in Betracht ziehen muß.

Der praktische Photograph, der Photochemiker rechnen bei der Bestimmung der Belichtungszeiten zur Hervorbringung eines gewissen photochemischen Effektes mit der Gültigkeit der oben erwähnten Maße und nehmen an, daß zur Erzeugung einer bestimmten Lichtwirkung (E) die Dauer der Belichtung (t) in umgekehrtem Verhältnis der Intensität (i) des einwirkenden Lichtes zunehmen muß (photographische Reziprozitätsregel“). Gilt die Reziprozitätsregel, so ist der photochemische Effekt (E) des Lichtes (z. B. die Schwärzung photographischer Silbersalzschichten) eine Funktion (φ) der eingestrahlten und zur Wirkung gelangenden Lichtmenge. Nennt man letztere l, so ist also $E = \varphi(l)$, wobei $l = i \cdot t$ beziehungsweise $= i \cdot t \cdot k$ ist.

Diese Regel gilt in gewissen Grenzen für Chlorknallgas (Draper),[1]) für Chlorsilber als Kopierpapier (Bunsen-Roscoë),[2]) für die Oxydation von Chinin mit Chromsäure (Goldberg)[3]) und auch für die photographischen Prozesse mit Silbersalzen usw. Jedoch ist diese Regel keineswegs streng und keineswegs allgemein gültig, sondern es finden insbesondere bei sehr geringer Intensität des einwirkenden Lichtes beträchtliche Abweichungen statt.

Für sehr schwache Lichtintensitäten läßt uns die Reziprozitätsregel im Stiche; sie gilt nicht mehr, sondern man muß dann relativ viel länger belichten, als der Lichtstärke entsprechen würde. Dies kommt daher, daß eine gewisse Anfangswirkung zur Auslösung des photochemischen Prozesses notwendig ist, die je nach der Natur der lichtempfindlichen Schicht variabel ist. Speziell die zu der gewöhnlichen Negativphotographie verwendeten Bromsilbergelatineplatten haben, wie Schwarzschild präzise nachwies, die Eigenschaft, von der einstrahlenden Lichtenergie um so weniger für den photographischen Prozeß zu verwenden, je langsamer die

1) Philosoph. Magazin. 1893. (3) Bd. 23, S. 466.
2) Poggend. Annal. d. Physik. 1862. Bd. 117, S. 536.
3) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1902. Bd. 41, S. 1; Jahrb. f. Phot. 1903. S. 416.

Energie zuströmt. Demzufolge gilt die Reziprozitätsregel nicht strenge für die photographische Bromsilbergelatineplatte mit Entwicklung. Schwarzschild[1]) zeigt, daß die gleiche Schwärzung einer belichteten und entwickelten Bromsilbergelatineplatte immer dann eintritt, wenn das Produkt

$$l = i \cdot t^p$$

denselben Wert hat; dabei bedeutet l die Lichtmenge, i die Lichtintensität, t die Belichtungsdauer und p eine innerhalb weiter Grenzen der Intensität und Belichtungszeit für die betreffende Platte charakteristische Konstante (z. B. 0,8). Es ist also die Reziprozitätsregel nur ein spezieller Fall obiger Formel, aus der sie entsteht, wenn man $p = 1$ setzt. (Über die Wirkung intermittierender Beleuchtung auf photographische Platten s. Bd. III. 5. Aufl. S. 229.)

Innerhalb gewisser Grenzen kann man mit schwachem Lichte bei sehr verlängerter Dauer der Reaktion noch photochemische Prozesse herbeiführen; ist die wirkende Lichtintensität sehr klein, so tritt unterhalb dieser Grenze (Schwelle) überhaupt keine photochemische Reaktion ein.

Die Lichtmenge, welche notwendig ist, um einen eben bemerklichen photochemischen Effekt hervorzubringen, nennt man den Schwellenwert einer sensiblen Schicht.[2])

1) Phot. Korresp. 1899. Eders Ausführl. Handb. d. Phot. 5. Aufl. Bd. III, S. 228.

2) Eder, System d. Sensitometrie photogr. Platten. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. 1899. IIa. Bd. 108, S. 1407.

ZWÖLFTES KAPITEL.

PHOTOCHEMISCHE PROZESSE UND KATALYTISCHE WIRKUNG DES LICHTES. — PHOTOCHEMISCHE INDUKTION.

Nach Ostwald ist bei den meisten photographischen Prozessen das Licht nicht die eigentliche Ursache der photochemischen Reaktion, sondern das Licht wirkt häufig nur beschleunigend auf solche chemische Reaktionen, welche auch ohne Belichtung von selbst, allerdings in viel längerer Zeit eintreten (z. B. bei Chromat-Gelatine, Ferrioxalat usw.); Ostwald vergleicht diese Art von Lichtwirkung mit der Katalyse, bei welcher die Geschwindigkeit einer Reaktion durch Gegenwart eines Stoffes, welcher sich selbst an der Reaktion nicht beteiligt, beeinflußt (erhöht) wird.

Wenn man auch dieser Annahme zustimmt, daß das Licht bei photochemischen Prozessen gleichsam wie ein Katalysator wirkt, so muß man sich stets die in gewissen Grenzen nachgewiesene Gültigkeit des photochemischen Fundamentalsatzes vor Augen halten: daß die Größe des bei einer photochemischen Reaktion eintretenden Stoffumsatzes bei reiner Lichtreaktion mit der zur Wirkung gelangenden Lichtmenge proportional ist. — Allerdings ist die Größe der Beschleunigung einer chemischen Reaktion durch Katalysatoren meistens bis zu einem gewissen Grade deutlich von der Menge des Katalysators abhängig; jedoch bestehen keine einfachen proportionalen Relationen.[1])

Nach Schaum kann bloß physikalische Absorption infolge von Resonanzbewegung der Molekeln (s. IX. Kap.) gewisse freiwillig verlaufende Vorgänge beschleunigen. In diesem Falle würde das Licht keine Arbeit leisten, weil die absorbierte Lichtmenge als äquivalente Wärmemenge wieder erscheint. In dieser Hinsicht könne die Wirkung der strahlenden Energie mit der Katalyse verglichen werden. Diese Re-

---

1) Ostwald, Bredig u. Müller von Berneck (Zeitschr. f. physik. Chemie. 1899. Bd. 31, S. 259).

[redacted]

aktionsbeschleunigung wäre analog der Beschleunigung gewisser thermoneutraler Reaktionen durch Wärmezufuhr, sowie auch der Beschleunigung freiwillig verlaufender Vorgänge, wie Umwandlung polymorpher Formen beim Erwärmen, bei welchem trotz der Erniedrigung des chemischen Potentials innerhalb gewisser Gebiete infolge Verminderung der „Reibung“ Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit eintritt (Sitzungsbericht d. Ges. z. Beförderung der gesamten Naturw. Marburg, Juli 1901).

Eine reine katalytische Wirkung des Lichtes dürfte kaum anzunehmen sein, indem der Begriff der Katalyse erfordert, daß sich der Katalysator nach der Reaktion unvermindert vorfindet; bei Lichtwirkungen ist dies nicht der Fall, weil strahlende Energie durch Absorption verbraucht wird (Schaum a. a. O.).

Dagegen üben fremde chemische Katalysatoren, welche dem photochemischen Reaktionsgemisch beigemengt werden, eine nachweisliche Wirkung auf den Verlauf der Lichtreaktion mancher lichtempfindlicher Lösungen. Gros wies nach, daß eine katalytische Wirkung der Farbstoffe sich bei außerordentlich geringen Konzentrationen derselben betätigt; er hält es in hohem Grade für wahrscheinlich, daß die Fähigkeit der Farbstoffe, bei photochemischen Reaktionen katalytisch zu wirken, durch ihre Lichtabsorption erregt wird.[1])

Bei manchen photochemischen Reaktionen scheint Wasser (Feuchtigkeit) als Katalysator zu wirken, z. B. beim Chlorknallgas (s. u.), wobei es jedoch fraglich ist, ob das Wasser bei diesen Prozessen nicht auch wenigstens teilweise verbraucht wird und sich am photochemischen Stoffumsatze beteiligt.

Anfangswirkung des Lichtes bei photochemischen Prozessen. — Photochemische Induktion.

Wenn lichtempfindliche Substanzen oder Reaktionsgemische oder, wie man auch sagt, „chemische Systeme“ der Lichtwirkung ausgesetzt werden, so verläuft die Einleitung des photochemischen Prozesses häufig wesentlich anders als die Fortsetzung. Wenn das System dem Lichte ausgesetzt wird, ist diese Anfangswirkung (photochemische Induktion) eine geringe; erst nach einiger Zeit (nach Ablauf der „Induktionsperiode“ oder der „Latenzzeit“) gelangt das Licht zur vollen Wirkung und nach meßbarer Zeit erreicht die Lichtwirkung ein konstantes Maximum. — Bunsen-Roscoë[2]) fanden und studierten die photochemische Induktion zuerst beim lichtempfindlichen Gemisch Chlor und Wasserstoff (Chlorknallgas). Erst wenn diese konstante Maximalwirkung des Lichtes erreicht ist, erfolgt die photochemische Umsetzung des Chlorknallgases proportional dem Produkte aus Zeit und Lichtintensität (der „Lichtmenge“).

Wenn das Licht vom gewissen lichtempfindlichen System entfernt wird, z. B. wenn belichtetes Chlorknallgas wieder ins Dunkle gebracht wird, so bedarf es wieder einer neuen, jedoch kürzeren Be-

1) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1901. Bd. 37, S. 192.

2) Poggend. Annal. d. Physik. 1851. Bd. 100, S. 481.

lichtung, um es wieder in den Zustand zu versetzen, daß die photochemische Vereinigung von Cl + H (Salzsäurebildung) wieder proportional der Lichtmenge erfolgt. Wenn das Licht wieder ganz entfernt wird (photochemische Deduktion), so geht das Chlorknallgas nach etwa $^1/_2$ Stunde in den ursprünglichen Zustand über, als ob es nicht belichtet worden wäre.

Auch bei der photochemischen Reaktion Chlor und Kohlenoxyd ($Cl_2 + CO = CO\,Cl_2$) tritt nach Wildermann[1]) eine Induktionserscheinung auf.

Die lichtempfindliche wässerige Lösung eines Gemisches von Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat reagiert in frisch gemischtem Zustande langsamer gegen Licht als einige Zeit nach erfolgter Einleitung des Prozesses, zeigt also gleichfalls eine Art Induktionserscheinung, wie Eder nachwies (Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien, Okt. 1879).

Wässerige Oxalsäurelösung, die sich bei Luftzutritt im Sonnenlichte unter Ausscheidung von Kohlensäure zersetzt und mitunter zu chemisch-photometrischen Messungen benutzt wird, zeigt nicht nur eine Induktionsperiode bei Beginn der Belichtung, sondern es verläuft die photochemische Zerlegung nach Duclaux nach Ablauf dieser Periode nicht proportional der Belichtungszeit, sondern beschleunigt.

Das Phänomen der photochemischen Induktion findet sich nicht nur beim Chlorknallgas (Cl + H), sondern tritt auch bei den Gemischen von Chlorgas mit gasförmigem Propan, Acetylen und Kohlenoxyd auf. Die Wirkung des Lichtes nimmt auch in letzterem Falle mit der Zeit der Bestrahlung allmählich zu, und zwar tritt dies bei Propan und Acetylen besonders hervor (Römer).[2]) Jedenfalls hängen die Größe der Induktionsperiode und die Geschwindigkeitsverhältnisse der photochemischen Reaktion von der Natur der Gase[3]) und wohl auch von der Intensität des einwirkenden Lichtes ab.

Für die erste Arbeit des Lichtes sind bestimmte endliche Beträge erforderlich, die einen anderen Koeffizienten haben als die Arbeit im stationären Zustande und die deshalb eine Abweichung vom einfachen Grundgesetze bewirken. Die photochemische Induktion ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß der photochemische Vorgang zunächst die Bildung eines Zwischenprodukts erforderlich macht und erst nach hinreichender Erzeugung desselben der Vorgang seinen regelmäßigen Verlauf nimmt.[4])

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1903. Bd. 42, S. 257.

2) Liebigs Annal. d. Chemie. 1886. Bd. 233, S. 213.

3) Acetylen und Chlor reagieren photochemisch viel langsamer aufeinander und werden langsamer indiziert als das Gemisch von Propan und Chlor (Römer).

4) Ostwald, Allgem. Chemie. — Traube, Physik. Chemie.

Eine Induktionswirkung des Lichtes scheint bei den meisten photographischen Prozessen einzutreten, nur ist die Induktionszeit häufig so klein, daß man sie kaum nachweisen kann. Für gewöhnlich bemerkt der Photograph die Induktion bei den rapiden Bromsilbergelatineplatten nicht. Bei sorgfältigen Untersuchungen aber ergibt sich, daß unterbrochene (intermittierende) Belichtung auf Bromsilberplatten nicht so stark wirkt wie kontinuierliche Belichtung mit derselben gesamten Lichtmenge,[1] jedoch sind in diesem Falle die Induktions- und Deduktionserscheinungen so gering, daß sie in der praktischen Photographie vernachlässigt werden können.

---

1) Abney, Englisch, Schwarzschild u. a. s. Bd. III dieses Werkes.

DREIZEHNTES KAPITEL.

ENDOTHERME UND EXOTHERME PHOTOCHEMISCHE PROZESSE.

Die photochemischen Prozesse verlaufen, ebenso wie andere chemische Reaktionen, mitunter endotherm, es entstehen Stoffe, deren Bildung mit Wärmebindung verbunden ist (endotherme Verbindungen); in vielen Fällen aber verlaufen die photochemischen Reaktionen exotherm, wobei Wärme entwickelt wird;[1] man könnte also sagen, daß die exothermen Verbindungen weniger Energie als ihre Komponenten enthalten,[2] oder die Produkte der Zersetzung einer exothermen Verbindung enthalten im freien Zustande mehr Energie als ihre Verbindung, während bei endothermen Verbindungen das Gegenteil der Fall ist.

Hierbei folgen die beiden Arten von photochemischen Prozessen vollkommen den für die chemischen Prozesse im allgemeinen gültigen Gesetzen.

In der Regel nimmt man (nach Berthelot)[3] an, daß bei photochemischen endothermen Reaktionen die Lichtenergie in chemische Energie umgesetzt und diese in dem belichteten Stoffe gewissermaßen gefesselt und aufgespeichert wird. Bei den exothermen photo-

1) Exothermisch sind diejenigen chemischen Prozesse, bei welchen Wärme frei wird, also chemische (kinetische) Energie in Wärme übergeführt wird. — Endothermisch diejenigen, bei welchen Wärme verbraucht (absorbiert) wird, d. h. Wärme oder deren Energieäquivalent (z. B. Licht) in chemische Energie übergeführt wird. — Mitunter können endotherme und exotherme Reaktionen an demselben Prozesse teilnehmen (vergl. Ramsay, Moderne Chemie. Deutsch von M. Ruth. 1905. S. 137).

2) Berthelot ging anfänglich auf Grund der Tatsache, daß viele chemischen Prozesse exotherm sind, so weit, daß er eine Energiezufuhr durch Licht überhaupt leugnete und im Licht nur eine Anregung zu chemischen Prozessen erblickte (Bull. Soc. chim. Paris 1891. S. 565 und Eders Jahrb. f. Phot. 1899. S. 461). Man darf aber nicht übersehen, daß bei all diesen exothermen Reaktionen ein wenig Lichtenergie verbraucht wird, wenn auch viel mehr Energie in Form von Wärmeenergie schließlich in Freiheit gesetzt wird. E.

3) Berthelot (Compt. rend. 1898. Bd. 127, S. 143).



chemischen Reaktionen löst das Licht nur einen chemischen Prozeß aus und es wird viel mehr Energie in Form von Wärme frei, als man Lichtenergie zugeführt hat; diese frei werdende Wärme wird häufig als Arbeitsleistung der in Aktion kommenden, rein chemischen Energieformen betrachtet, was aber nicht ganz richtig ist.

Die bei chemischen Reaktionen auftretenden ungemessenen Wärmetönungen entsprechen meist nur angenähert der verbrauchten chemischen Energie[1]) respektive der Differenz der Energien am Anfang und zu Ende; es entspricht keineswegs die bei einem chemischen Prozesse entwickelte Wärmemenge einfach und genau der Arbeit, welche die Molekularkräfte leisten; die Wärmetönung ist nicht mit Energie zu identifizieren.[2])

Immerhin ist es für die genaue Kenntnis eines photochemischen Vorganges wichtig, zu wissen, ob er endotherm oder exotherm verläuft.

Wir kennen sowohl Beispiele von endothermen als auch von exothermen Lichtreaktionen.

Eine endotherme Lichtreaktion ist der Assimilationsprozeß der Kohlensäure der Luft durch die Einwirkung der Sonnenstrahlen auf die Pflanzen. Unter dem Einfluß der Sonnenstrahlen werden die Pflanzenblätter grün: es bildet sich Blattgrün oder Chlorophyll, welches für die Zerlegung der atmosphärischen Kohlensäure sehr wichtig ist. Vermittelst des Chlorophylls und unter dem Einflusse des Lichtes wird durch komplizierte pflanzenphysiologische Prozesse das Kohlendioxyd in Sauerstoff und kohlenstoffhaltige Verbindungen gespalten, was man schematisch mit $CO_2 = C + O_2$ bezeichnen kann. Die strahlende Energie des Sonnenlichtes wird in den Pflanzen bei ihrem Wachstum aufgespeichert und z. B. beim Verbrennen des Holzes als Wärmeenergie wieder abgegeben.

Da die Verbrennungswärme der Stärke zu Kohlensäure und Wasser 12,24 Kilo-Joules[3]) für jedes Gramm beträgt, so ist dieselbe Energiemenge erforderlich, um aus den der Pflanze zugänglichen Stoffen (CO_2 und H_2O) Stärke zu bilden. Diese Energie wird als Strahlungsenergie von der Sonne geliefert, denn die Pflanzen vermögen nur im Sonnenlicht die Reduktion der Kohlensäure auszuführen (Ostwald).

Die photochemische Spaltung der Kohlensäure in der Pflanze ist keineswegs einfach; es bildet unter anderen Produkten bei dieser

---

1) Vergl. Traube a. a. O. S. 64 u. 284.

2) Nernst a. a. O. S. 666 u. 669.

3) 1 Joule = 0,239 kleine Kalorien (cal.) = 10000000 Erg oder 10^7 Erg. 1 Kilo-Joules = 1000 Joules ist = 239 kleine Kalorien = 10^{10} Erg. (Walker, Einführung in die physik. Chemie. 1904. S. 7. — Ostwald, Grundriß d. allgem. Chemie. 3. Aufl 1899. S. 88 u. 482.)

Lichtreaktion schließlich Stärke, aber jedenfalls gehen der Stärkebildung mehrere Zwischenprodukte voraus.

Nach der von Baeyer[1]) ausgesprochenen Hypothese wird allgemein angenommen, daß der Formaldehyd das erste Assimilationsprodukt der Kohlensäure in den grünen Pflanzenteilen bildet und zwar nach der Gleichung

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H \cdot CHO + O_2.$$

Jedoch ist diese Annahme keineswegs sichergestellt (Euler).

Die grüngefärbte Substanz der Pflanzen, das Chlorophyll, bewirkt die photochemische Zerlegung der Kohlensäure und das erste sichtbare Produkt der Kohlensäureassimilation durch die Pflanzen ist nach Pringsheim („Untersuchungen über Lichtwirkungen und Chlorophyllfunktion." Leipzig 1881) ein ziemlich leicht veränderlicher Stoff, den er Hypochlorin nennt, dessen chemische Zusammensetzung aber nicht genauer bekannt ist; das erste genau definierte und deutlich sichtbare Produkt der Assimilation ist Stärke. (Über verschiedene Forschungsergebnisse und Theorien über die photochemische Assimilation des Kohlenstoffs durch grüne Pflanzen s. Ostwalds Lehrbuch d. allgem. Chemie. 1903. II. 1. S. 1065.)

Am botanischen Kongreß in Wien (1905) wurde die Frage der Kohlensäureassimilation besprochen. Professor Molisch (Prag) hob hervor, daß zweifellos dem Chlorophyll bei dem Assimilationsprozeß eine fundamentale Rolle zukommt. Verschiedene Tatsachen und theoretische Erwägungen sprechen sehr dafür, daß die beiden hervorragendsten optischen Eigenschaften des Blattgrüns: seine Absorptionsfähigkeit für gewisse Lichtstrahlen und seine prachtvolle Fluoreszenz, eine außerordentlich ökonomische Lichtausnutzung ermöglichen und sich hierdurch in den Dienst der Assimilation stellen. Es vollzieht sich hierbei ein photochemischer Prozeß. Man wollte allerdings, seit Buchner gezeigt hatte, daß die Gärung auch ohne Bakterien, nur durch ein Ferment (Zymase), zustande kommt, die Kohlensäureaufnahme im Chlorophyll auch auf Fermente zurückführen. Besonders Friedel wollte an einem Glyzerinextrakt der Spinatblätter den Nachweis geliefert haben, daß es tatsächlich die Fermente sind, die diesen Prozeß durchführen. Molisch selbst hat diese Versuche nachgemacht und sich dabei neuer Methoden bedient. Er benutzte sogenannte Leuchtbakterien, die die Eigenschaft haben, auch zu leuchten, wenn Kohlensäure zerlegt wird, das heißt, wenn Sauerstoff frei wird.

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 3, S. 68. — Vergl. Euler (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1904. Bd. 37. S. 3411) und Bach (ibid. Bd. 37, S. 3985).

Er konnte mit einer einzigen Ausnahme (getrocknete Blätter von Lenium album) die Angaben Friedels nicht bestätigen. Freilich spielt das Chlorophyll eine große Rolle — aber in ganz anderem Sinne. Dieser Farbstoff hat die Eigenschaft, gerade die roten Strahlen aus dem Spektrum zu absorbieren — und gerade diese absorbierten roten Strahlen haben nach Engelmann die größte assimilatorische Kraft. Also nicht das weiße Licht bewirkt das Wachstum der Pflanze, seinen ganzen komplizierten Stoffwechsel. Die Pflanze ist gewissermaßen eine Fabrik für rotes Licht, sie zerlegt das weiße Licht in seine Komponenten und entnimmt daraus die für sie wirksamen Strahlen.

Am selben Kongreß sprach Hueppe und führte aus, daß die neuere Forschung zeigte, es ist die landläufige Darstellung von einem Kreislaufe des Kohlenstoffes nicht streng gültig. Die Pflanze liefert den Kohlenstoff, den das Tier als Nahrung braucht, und es wird durch Produktion des Sauerstoffes das Leben (der Atmungsprozeß) ermöglicht. Wenn auch dies im großen und ganzen sich so verhält, so zeigen doch neuere Untersuchungen, daß zwischen Tier- und Pflanzenreich physiologisch — vielleicht auch schon morphologisch — die Grenzen gefallen sind. Das Chlorophyll repräsentiert eigentlich den Blutfarbstoff des Tieres — das Hämoglobin. Freilich weiß man heute, daß das Chlorophyll noch eine Reihe anderer Farbstoffe enthält, so daß man ein Recht hat, von Chromophyll zu sprechen. Die Kohlensäureassimilation ist nicht etwas dem Pflanzenreiche allein eigenes. Hueppe hat den Beweis erbracht, daß gewisse Pigmentbakterien (Schwefelbakterien) bei Abschluß des Lichtes Kohlensäure assimilieren können. Er nennt diesen Prozeß Chemosynthese im Gegensatze zur Photosynthese der Pflanzen. Man darf erwarten, daß überall, wo in der Pflanze grüne oder andere Farbstoffe gebildet werden, sie in irgend eine Beziehung zum Lichte treten, und da dies meist dort geschieht, wo auch Luft zugänglich ist, daß auch irgend welche Beziehungen zur Atmung vorkommen können. Die Reaktion, nach welcher durch den grünen Farbstoff (Chlorophyll) der Pflanzen und unter dem Einflusse des Lichtes der Kohlenstoff der Luftkohlensäure zum Aufbau lebender Substanz verwertet wird, ist eine Photosynthese. Bei der unendlichen Mannigfaltigkeit von Farben kann man prüfen, zu welchen Strahlungsgattungen des Lichtes die einzelnen Farben in nähere Beziehungen treten. Diese Prüfung kann man besonders schön vornehmen durch die biologische Bakterienmethode, bei der der unter der Einwirkung des Lichtes und der Assimilation der Kohlensäure freigewordene Sauerstoff entweder Bakterien zur Bewegung oder zum Aufleuchten bringt. Hierbei ermittelte

nun Engelmann, daß die neben dem Chlorophyll vorhandenen Pflanzenfarbstoffe (grüne, rote und braune) ebenfalls sich an der Assimilation beteiligen, daß sie also als Chromophylle wirken. Aber diese Chromophylle, die man bei niederen Pflanzen kennt, zeigen noch eine weitere höchst interessante Erscheinnng, nämlich, daß diese Farben sich mit den Lichtbedingungen ändern und die Pflanzen sich dem Lichte durch Änderung der Farbe anpassen, so daß im Wasser an der Oberfläche die grüne und blaugrüne, nach der Tiefe zu die braune und rote Farbe nicht nur vorherrscht, sondern die einzelnen Individuen einer Art sich dem geänderten Lichte durch Änderung ihrer Farbe anpassen. Von größter Bedeutung ist, daß Engelmann bei den Purpurbakterien entdeckte, daß deren roter Farbstoff ebenfalls assimilatorisch wirkt und Kohlensäure zerlegt. Aber wenn auch das sichtbare Licht von Einfluß ist, so erfolgt hier die stärkste Assimilation im Infrarot, ein Beweis, daß diese wichtige Funktion der Assimilation im Lichte nach jeder Richtung hin als eine Anpassungserscheinung betrachtet werden muß, die in irgend einer Weise im Protoplasma überhaupt vorhanden sein muß.

Hueppe fand 1887, daß Mikroben, welche im Dunkeln sogar besser wuchsen als im Lichte, die Energie, welche sie aus der Oxydation von Ammoniak gewinnen, verwenden, um sowohl freie Kohlensäure als die lose gebundene Kohlensäure des Ammoniumkarbonates zur Synthese lebender Substanz zu verwerten. Hiermit war zum erstenmal die fundamentale Tatsache, daß Kohlensäure photosynthetisch durch Chlorophylle und Chromophylle zerlegt und ihr Kohlenstoff zum Aufbau organischer Substanz verwendet wird, ergänzt durch die Tatsache, daß es neben der Photosynthese auch eine chemosynthetische Assimilation der Kohlensäure gibt.

Ferner untersuchte Hueppe, wie aus den primären Spaltungsprodukten der Kohlensäure, je nach der Energiequelle, die höheren organischen Produkte aufgebaut werden können. Die Assimilation und Reduktion in der Pflanze ist im Chlorophyll an einen Körper gebunden, der chemisch die nächste Verwandtschaft zum Blutfarbstoffe hat, der die Sauerstoffzufuhr und damit die Dissimilation vermittelt. Durch alle diese Beziehungen gewinnen die Untersuchungen über die Kohlensäurezerlegung ein Interesse, welches über die Botanik hinübergreift und diese Vorgänge zu Grundlagen der allgemeinen Biologie erhebt.

Die vegetabilische Assimilation der Kohlensäure und Atmung der Pflanzenblätter steigt stark mit der Temperatur; in Gegenwart von genügend Kohlensäure und bei Vorhandensein von genug Licht gibt

es für jede Temperatur ein Maximum der Kohlensäuremenge, die assimiliert werden kann. Bei hoher Temperatur vermag jedoch ein Blatt nur kurze Zeit das Maximum an Kohlensäure zu assimilieren; je höher die Temperatur, desto kürzer die Zeit (Matthaei).[1])

Die Wirkung des Lichtes beim Ergrünen (Chlorophyllbildung) der aufsprießenden Pflanzenkeimlinge war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, insbesondere von Wiesner,[2]) Mikosch und Stöhr,[3]) Reinke,[4]) Greilach[5]) u. a. Es ergab sich, daß alle sichtbaren Strahlen des Spektrums, von Rot bis Violett, Pflanzenkeimlinge zum Ergrünen bringen. Die roten und orangefarbigen Strahlen zwischen den Fraunhoferschen Linien *B* und *D* erweisen sich als die wirksamsten; das Maximum der Lichtwirkung liegt nächst der Linie *C* im Orangerot. Die infraroten und ultravioletten Strahlen vermögen (nach Reinke) kein Ergrünen hervorzurufen.

Photometrische Messungen über den Einfluß der Lichtstärke auf das Pflanzenwachstum im Freien und im Schatten der Wälder stellte zuerst der Benediktinermönch B. Kissling mittels Chlorsilber-, sowie mittels Chromatpapieren und Normalfarben-, sowie Skalenphotometern an.[6])

Eine große und umfassende Untersuchung über den Einfluß der chemischen Lichtintensität auf den Gestaltungsprozeß der Pflanzenorgane verdanken wir J. Wiesner. Zur Bestimmung der chemischen Lichtintensität benutzte Wiesner das von Bunsen und Roscoë angegebene Verfahren mittels Normalfarbenphotometers, das im wesentlichen darin besteht, daß man ein in bestimmter Weise präpariertes photographisches Papier der Lichtwirkung aussetzt und aus der Zeitdauer der Einwirkung und der Intensität der Färbung unter Zugrundelegung einer Normalfarbe auf die Intensität des Lichtes schließt. Wiesner hat nach diesem Verfahren Messungen in belaubten und unbelaubten Beständen ausgeführt. Demnach scheint schon in unbelaubten Beständen die chemische Intensität stark verringert, und inmitten belaubter Holzgewächse erreicht sie nur noch einen geringen Bruchteil von der Intensität des gesamten Tageslichtes. Hierdurch wird es verständlich, daß die wintergrünen Gewächse ihre Knospen in die Peripherie der Krone verschieben müssen, während die sommergrünen Bäume auch in der Tiefe der Krone Knospen zur Ausbildung bringen können, da der entlaubte oder im Beginne der Belaubung befindliche Baum genügend stark chemisch wirkendes Licht zu den sich entfaltenden Knospen zutreten läßt. Die lichtbedürftige Kraut- und Strauchvegetation des Waldes muß aus gleichem Grunde vor der Belaubung der Bäume zur Laubentwicklung gelangen, und nur solches Unterholz oder solche Kräuter, deren Belaubung sich auch in sehr

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1905. Bd. 52, S. 501.

2) Wiesner, Die Entstehung des Chlorophylls in der Pflanze. Wien 1877.

3) Untersuchungen über den Einfluß des Lichtes bei intermittierender Beleuchtung (Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. 1880).

4) Die Abhängigkeit des Ergrünens von der Wellenlänge des Lichtes (Sitzungsber. d. Königl. preuß. Akad. d. Wiss. in Berlin. 1893).

5) Spektralanalytische Untersuchungen über die Entstehung des Chlorophylls in den Pflanzen (Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. 1904. Abt. I. Bd. 113, S. 121).

6) Kissling, Beiträge zur Kenntnis der chemischen Lichtintensität auf die Vegetation. 1895.

schwachem Lichte vollziehen kann (z. B. Cornus sanguinea), verzögern über die Zeit der Belaubung der Bäume hinaus ihre Blattentfaltung (Sitzungsber. der Wiener Akad. d. Wiss. 102. I, 201; Naturw. Rundsch. 9, 160—162. 31./3.). Eine große Anzahl weiterer Arbeiten in dieser Richtung publizierte Wiesner in den Berichten der Wiener Akademie der Wissenschaften.

Bei einer Anzahl von photochemischen Prozessen ist der endotherme Verlauf sichergestellt, wozu wir einige Beispiele anführen wollen.

Die photochemische Zersetzung der Jodsäure, sowie die Zerlegung der konzentrierten Salpetersäure im Lichte zu Stickstoffdioxyd und Sauerstoff (s. u.) sind endotherm.[1])

Jodsäure ist sowohl in wasserfreiem Zustande (als J_2O_5), sowie im Zustande der normalen Säure (HJO_3) lichtempfindlich; die Zersetzung ist endotherm: J_2O_5 (fest) $= O_5 + J_2$ (Gas) — 61600 cal. oder $J_2O_5 = O_5 + J_2$ (fest) — 48000 cal. (Berthelot).

Der photochemische Zerfall der konzentrierten Salpetersäure (HNO_3) bei gewöhnlicher Temperatur kann nach dem Schema

$$2HNO_3 = 2NO_2 + O + H_2O \quad — 55400 \text{ cal.}$$

oder nach der Gleichung

$$2HNO_3 = N_2O_4 + O + H_2O \quad — 29600 \text{ cal.}$$

erfolgen. Da bei gewöhnlicher Temperatur (25° C.) die gasförmige Verbindung N_2O_4 nach dem Schema

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$$

zu etwa 20 Prozent dissoziiert ist, so verlaufen beide Reaktionen nebeneinander, so daß für diese Temperatur die Dissoziationswärme unter diesen Umständen rund —50000 cal. pro 2 Mol. HNO_3 gesetzt werden kann. Jedenfalls verläuft diese Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur unter allen Umständen unter Wärmebindung.

Auch die Schwärzung des Chlorsilbers (AgCl) am Licht, welche man schematisch als Spaltung desselben in Chlor und Silbersubchlorid auffassen kann, erfolgt endotherm. Die thermische Gleichung für die photochemische Zersetzung des Chlorsilbers ist

$$2AgCl = Ag_2Cl + Cl \quad — 28700 \text{ cal.,}^{2)}$$

d. h. der Vorgang erfolgt unter bedeutender Wärmebindung.

Nach Berthelot[3]) ist die Wärmebindung bei der photochemischen Reduktion des Chlorsilbers zu Subchlorid (Ag_2Cl) und Metall (Ag) nicht sehr verschieden. Die Gleichungen lauten:

---

1) Berthelot (Eders Jahrb. f. Phot. 1903. S. 421).

2) Guntz (Compt. rend. 1891. Bd. 31, S. 72; Eders Jahrb. f. Phot. 1893. S. 370).

3) Compt. rend. 1898. Bd. 127, S. 143.

a) $AgCl = Ag + Cl$ (absorbiertes Gas) — 29000 cal.

b) $2AgCl = Ag_2Cl + Cl$ — 28500 cal.

Erfolgt die Lichtwirkung bei Gegenwart von Wasser und bildet sich dann durch sekundäre Reaktion des Chlors auf Wasser Salzsäure (HCl) und Sauerstoff (O), so lautet die Gleichung:

$$2AgCl + nH_2O = Ag_2 + O + 2\left(HCl + \frac{n-1}{2}H_2O\right) \text{ absorbiert} - 48200 \text{ cal.},$$

wir haben also wieder einen endothermen (und umkehrbaren) photochemischen Prozeß vor uns.

Die Spaltung von Quecksilberoxyd im Lichte in Quecksilber und Sauerstoff erfolgt nach dem Schema: $HgO = Hg + O$ — 21500 cal., also endotherm (Berthelot).

Die Bildung von Ozon aus Sauerstoff ($3O_2 = 2O_3$) durch Einwirkung von ultraviolettem Lichte (s. u.) ist endotherm.

Zu den endothermen photochemischen Prozessen gehört der Zerfall des Schwefeldioxyds in Schwefel und Schwefeltrioxyd ($3SO_2 = 2SO_3 + S$) unter dem Einflusse starken Sonnenlichtes (s. u.), wobei Wärmebindung (= 5600 cal.) erfolgt.[1] Alle diese Lichtreaktionen lassen sich der endothermen Zersetzung der Kohlensäure durch die Pflanzen anreihen.

Dagegen verlaufen unzählige, namentlich in der organischen Natur sich abspielende Oxydationsvorgänge (Vereinigungen mit Sauerstoff) unter dem Einflusse des Lichtes ziemlich rasch und diese photochemisch beschleunigten Oxydationen sind fast durchweg exotherme (Berthelot).

Die exothermen photochemischen Prozesse kommen sehr häufig vor und viele der in der Photographie benutzten Prozesse sowie zahlreiche Lichtreaktionen, welche man zur Aktinometrie usw. verwertet, gehören hierher. Als Beispiel sei die unter dem Einflusse des Lichtes direkt erfolgende Vereinigung von Chlor und Wasserstoff (Chlorknallgas) erwähnt, die nach der Gleichung $H + Cl = HCl + 22000$ Kalorien vor sich geht, wobei also sehr viel Wärme frei wird, welche hierbei zu explosionsartigen Erscheinungen führen kann.

Auch die isomeren Umlagerungen, die sogenannten Photopolymerisationen,[2] verlaufen exotherm; z. B. bei isomeren Umlagerungen von Maleinsäure in Fumarsäure, von Allozimtsäure in Zimtsäure bildet sich eine Form, welche mit Wärmeentwicklung ver-

1) Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie. 2. Aufl. 1903. II. 1, S. 1084.

2) Roloff (Zeitschr. f. physik. Chemie. 1898. Bd. 26, S. 337).

bunden ist,[1]) also die stabilere Form; dasselbe gilt von der Umwandlung des gelben in roten Phosphor, welche beim Belichten unter Freiwerden von 4400 cal. erfolgt (Giran, s. S. 94).

Bei den endothermen photochemischen Vorgängen findet ein dauerndes Aufspeichern der strahlenden Lichtenergie statt; das Licht leistet Arbeit, führt Energie der entstehenden chemischen Verbindung dauernd zu.

Bei exothermen photochemischen Prozessen wird als Gesamtergebnis der Lichtwirkung schließlich viel Wärme frei (z. B. beim Chlorknallgas). Der Energieinhalt des im Lichte gebildeten Chlorwasserstoffs ist kleiner als die Summe der ursprünglich in Chlor und Wasserstoff vorhandenen Energieinhalte. Der photochemische Prozeß ist also, trotzdem wir zu seiner Durchführung Lichtenergie zugeführt haben, dennoch mit einem Energieverluste verbunden. Allerdings leistet auch bei exothermen Vorgängen das Licht eine gewisse Arbeit, welche aber nicht dem glatten Umsatze von strahlender Energieform in chemischer Energie gleichkommt; sondern wahrscheinlich dient diese Arbeit dazu, um die Auslösung eines sekundären Vorganges zu bewirken, welcher mit Wärmeentwicklung verbunden ist.[2])

Wenn man sagt, das Licht leistet bei Lichtreaktionen wirkliche Arbeit, so ist es ganz gleichgültig,[3]) ob der Totaleffekt der chemischen Umsetzung in Energieverlust oder Energiegewinn besteht. Es können nämlich die durch die Arbeit des Lichtes bewirkten Vorgänge noch von anderen Prozessen gefolgt sein, welche sich unter einem Energieverlust abspielen, der den Energiegewinn aus der strahlenden Energie überkompensiert. Dies ist z. B. der Fall bei der Bildung von Chlorwasserstoff aus den Komponenten. Bei dieser Reaktion leistet aber das Licht wirklich Arbeit, wie Bunsen und Roscoë quantitativ nachgewiesen haben.

Die im chemischen Laboratorium erforschbaren photochemischen Vorgänge verlaufen häufig unter schließlichem Energieverlust und die chemische Wirkung der Lichtstrahlen beschränkt sich darauf, die reagierenden Stoffe unter Energiezufuhr in den Zustand zu bringen, in welchem sie verbindungsfähiger sind. Durch die Lichtwirkung wird nach Ostwald[4]) unter allen Umständen in erster Linie eine Arbeit geleistet, durch welche die Stoffe aus früherem Zustande in einen andern gebracht werden, welcher mehr Energie enthält. Ob diese Stoffe in diesem Zustande verbleiben oder sich von ihnen aus unter Wärmeverlust in ganz neuer Weise anordnen, ist ganz sekundär. Die photochemische Wirkung besteht nach Ostwald darin, die Stoffe aus einem „metastabilen“ Zustande, den sie einnehmen, in einen

---

1) Allozimtsäure geht in Zimtsäure über unter Abgabe von 35,4 cal., Maleinsäure in Fumarsäure (Abgabe von 4,3 cal.). Dabei erhöht sich der Schmelzpunkt.

2) Traube, Grundriß d. physik. Chemie. 1904. S. 337.

3) Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie. 1903. II. 1; Schaum (Sitzungsber. d. Ges. zur Förderung d. Naturwiss. Marburg, Juli 1901).

4) Lehrb. d. allgem. Chemie. 1903. II. 1, S. 1012 u. 1087.

labilen zu bringen, so daß sie sich in einen zweiten stabilen begeben können; die gesamte Energieänderung kann dabei schließlich positiv oder negativ sein, was für das Prinzip der chemischen Lichtwirkung nicht in Betracht kommt, da jedenfalls zunächst den Stoffen Energie zugeführt wird. Auf diese Weise wird es erklärlich, daß man die chemische Intensität des Lichtes z. B. mit Chlorknallgas messen kann. Befände sich dieses von vornherein in einem labilen Gleichgewichte, so müßte die geringste Lichtwirkung sofort sämtliches Gas in Chlorwasserstoff verwandeln. Ist aber eine vorgängige Arbeit erforderlich, um das Chlor in einen verbindungsfähigen Zustand zu bringen, d. h. aus seinem stabilen Gleichgewicht zu entfernen, so muß die Menge der Salzsäure, die sich zufolge der Lichtwirkung bilden kann, notwendig der aufgewendeten Arbeit (d. i. dem Produkte aus Lichtintensität und Zeitdauer der Lichtwirkung) proportional sein, wie es der Versuch tatsächlich zeigt (Ostwald).

VIERZEHNTES KAPITEL.

REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT UND PHOTOCHEMISCHE WIRKUNG. — MONOMOLEKULARE UND BIMOLEKULARE REAKTIONEN. — GESETZ DER CHEMISCHEN MASSENWIRKUNG UND DAS ANALOGON DES FARADAYSCHEN GESETZES BEI PHOTOCHEMISCHEN PROZESSEN.

Wir haben bereits oben (Seite 25) erwähnt, daß das Licht zahlreiche, an und für sich freiwillig verlaufende, chemische Prozesse beschleunigt, oder mit anderen Worten: Das Licht übt Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit eines in Umwandlung begriffenen chemischen Systems.[1])

Die Abhängigkeit des Verlaufes chemischer Reaktionen von Druck und Konzentration wird durch eines der wichtigsten Gesetze der theoretischen Chemie dargestellt, durch das Gesetz der Massenwirkung (Guldberg und Waage, 1867).

Unter „Reaktionsgeschwindigkeit" versteht man die Änderung, welche die Konzentration eines an einer Reaktion beteiligten Stoffes in der Zeiteinheit (als welche man eine Minute gewählt hat) erleidet. Die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Augenblicke ist der in diesem Momente vorhandenen Menge der Stoffe proportional (Gesetz der chemischen Massenwirkung). — Wenn ein Stoff mit einem anderen unter Bildung eines dritten Stoffes reagiert, so verläuft die Reaktion niemals vollständig, sondern es bleibt eine bestimmte, wenn auch häufig außerordentlich kleine Menge der Ausgangsstoffe übrig. Dies rührt daher, daß jeder Stoff ein Bestreben hat, seine Konzentration möglichst zu verringern. Dieses Bestreben würde gänzlich erfüllt werden, wenn ein Stoff gänzlich, z. B. durch Übergang in einen anderen, verschwinden könnte. Da jedoch auch den neugebildeten Stoffen, den Reaktionsstoffen, eine gleiche Tendenz der Konzentrationsverminderung zukommt, die derjenigen der reagierenden Stoffe entgegenwirkt, so bleibt die Reaktion bei einem Punkte stehen, wo diese entgegengesetzten Tendenzen gerade gleich sind (chemisches Gleichgewicht). Das Bestreben, unter Bildung eines Reaktionsproduktes zu verschwinden, ist den Konzentrationen (a, b...) der reaktionsfähigen Stoffe proportional,

---

1) R. Luther (Zeitschr. f. physik. Chemie. 1899. Bd. 30, S. 628); Nernst, Theoret. Chemie. 4. Aufl. 1903.

[redacted]

dagegen umgekehrt proportional der Konzentration des Reaktionsproduktes R. Die Proportionalitätskonstante (K) ist also das Maß der einander entgegenwirkenden Kräfte, was durch die Formel $K = \frac{a \cdot b}{R}$ oder $a \cdot b = K \cdot R$ ausgedrückt wird. Ist K sehr groß, so bleibt im Gleichgewicht viel a und b neben wenig R bestehen (dies tritt z. B. ein beim Mischen von Silbernitrat und Eisenvitriol, wobei Silber gefällt wird, aber viel Silbernitrat und Eisenvitriol unzersetzt bleiben); ist K sehr klein, so bildet sich sehr viel R und es verschwindet fast alles a und b (z. B. beim Fällen von Silbernitrat und Bromkalium unter so gut wie völliger Ausscheidung von Bromsilber). — Vergl. hierüber: Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie. 2. Aufl. 1903. — Ostwald, Grundriß der allgemeinen Chemie. 3. Aufl. 1899. — Nernst, Theoretische Chemie. 4. Aufl. 1903. — Vaubel, Lehrbuch der theoretischen Chemie. 1903. — Jüptner, Lehrbuch der physikalischen Chemie. 1904. — Walker, Einleitung in die physikalische Chemie. 1904. — Traube, Grundriß der physikalischen Chemie. 1904. — Arndt, Grundbegriff der allgemeinen physikalischen Chemie. 1900. — Eine kurze Übersicht s. Abegg und Herz, Chemisches Praktikum. 1904. — Auch Hollemann gibt in seinem Lehrbuch der anorganischen Chemie. 1900. u. a. eine übersichtliche Einleitung in die Forschungsmethode der physikalischen Chemie.

Man nennt Reaktionen „monomolekular“ oder „unimolekular“, wenn nur ein einziger Körper und dieser nur mit je 1 Molekül an der Reaktion beteiligt ist, z. B.: Die Verbindung A spaltet sich chemisch in zwei seiner Komponenten B und C oder $A = B + C$. Nimmt man an, daß von dem Stoffe A ursprünglich a Mole (Grammoleküle, d. i. das Molekulargewicht ausgedrückt in Grammen) anwesend sind, ferner daß x Mole nach einer bestimmten Zeit t die Zersetzung erlitten haben, so kann man bei monomolekularen Prozessen die Reaktionsgeschwindigkeit s mathematisch durch die Differentialgleichung formulieren: $s = \frac{dx}{dt} = k\,(a - x)$, wobei k eine konstante Größe, die Reaktionskonstante, vorstellt. [Genauere Erklärungen s. die oben zitierten Werke.] — Beteiligen sich an einer Reaktion zwei (gleiche oder verschiedene) Moleküle, so nennt man sie „bimolekular“ und wird dargestellt durch $A + B = C$ oder $A + B = C + D + \ldots$ Die Formel für die Reaktionsgeschwindigkeit[1]) wird in diesem Falle die folgende:

Nehmen wir an, daß anfänglich von A eine Menge von a Molen, von B eine Menge von b Molen an der Reaktion teilnehmen und daß x Mole von A und von B nach der Zeit t umgesetzt sind. Es sind dann von beiden in diesem Moment $a - x$ und $b - x$ anwesend. Die Reaktionsgeschwindigkeit (s_1) wird dann dem Produkte dieser Größen proportional sein, also:

$$s_1 = \frac{dx}{dt} = k'\,(a - x)\,(b - x);$$

wo k' wieder eine Konstante ist.

Angenommen ist bei dem Vorstehenden, daß die Temperatur konstant ist. Es übt jedoch die Temperatur und bei photochemischen Prozessen das Licht einen großen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus.

Der Gleichgewichtszustand zwischen zwei in Umsetzung begriffenen chemischen Systemen tritt ein, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit des einen Systems (S) ist und die des anderen (S') gleich sind, d. i. wenn $S = S'$ wird.

1) Die Berechnung dieser Formel mit Hilfe der höheren Mathematik, der Differential- und Integralrechnung ist in den zitierten Lehrbüchern der physikalischen Chemie enthalten.

Der Einfluß des Lichtes auf die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion ist nach unseren derzeitigen Kenntnissen in mehreren genauer studierten Fällen mit Sicherheit zu formulieren; meistens folgen die photochemischen Reaktionen dem Massenwirkungsgesetze, jedoch sind auch Ausnahmsfälle konstatiert, bei welchen ein anderes Gesetz (ein dem Faradayschen elektrochemischen Gesetz analoges) für die Lichtreaktionen zu gelten scheint und welche nicht dem Massenwirkungsgesetz zu folgen scheinen. (Vergl. S. 19 und 68.)

W. Nernst gibt in seiner „Theoretischen Chemie“ (4. Aufl. 1905. S. 731) eine Theorie photochemischer Prozesse im homogenen System (Vorgänge in Gasgemengen, in einer Lösung) und sagt:

„Es dürften die Prinzipien gefunden sein, nach welchen die formale mathematische Beschreibung des Reaktionsverlaufes unter dem Einfluß des Lichtes im gegebenen Falle zu erfolgen hat. Betrachten wir etwa ein homogenes (flüssiges oder gasförmiges) System, in welchem eine Reaktion nach dem allgemeinen Schema vor sich geht und die Reaktionsgeschwindigkeit demgemäß durch den Ausdruck $V = k c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots - k' c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} \ldots$ gegeben ist, worin V die Reaktionsgeschwindigkeit (d. i. die Geschwindigkeit, mit welcher der chemische Umsatz in jedem Augenblicke dem Gleichgewichtszustande zustrebt) ist; k sowie k' ist bei gegebener Temperatur je eine konstante Größe, welche Geschwindigkeitskoeffizient genannt wird; c_1 und c_2 bedeuten die räumlichen Konzentrationen, d. i. die Anzahl der Grammmolekeln, mit denen die Stoffe im Liter enthalten sind, und n_1 und n_2 bedeuten die Anzahl der Molekeln, mit der sich jeder Stoff an der Reaktion beteiligt. — Nach obiger Gleichung wird sich die Wirkung des Lichtes einfach darauf zurückführen lassen, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten k und k' von der Lichtintensität abhängen, und es liegt die Annahme nahe, für die Erfahrungstatsachen[1]) sprechen, daß die Änderungen dieser Koeffizienten für Licht der gleichen Sorte seiner Intensität proportional erfolgen. Dadurch ist in der Tat die mathematische Beschreibung der photochemischen Prozesse gegeben; nur ist bei Ausführung der Rechnung darauf zu achten, daß wegen der optischen und photochemischen Absorption der Lichtstrahlen die Lichtintensität im Systeme von Punkt zu Punkt abnimmt, und daß demgemäß k und k' Funktionen des Ortes werden.[2]) Dies aber bedingt als weitere Komplikation, daß infolge der wechselnden Reaktionsgeschwindigkeit Konzentrationsunterschiede im System auftreten, die sich durch Diffusion ausgleichen werden, ein Punkt, welcher insbesondere für die Theorie der Flüssigkeitsaktinometer zu beachten sein wird.“

---

1) S. Wildermann (Zeitschr. f. physik. Chemie. 1903. Bd. 42, S. 257).

2) In der Tat nimmt die Lichtintensität des in eine stark lichtabsorbierende Schicht eindringenden Lichtes mit zunehmender Schichtdicke stetig ab und ist somit eine Funktion des Ortes (vergl. S. 42). Ist nämlich die Intensität des Lichtes $J_{(1)}$ nach Durchgang der Schicht $J_1 = J_0 \cdot m$, wo m ein echter Bruch, J_0 die Intensität des eintretenden Lichtes ist, so beträgt sie nach dem Passieren von n Schichten von der Dicke 1 und dem gleichen Absorptionsvermögen:

$$J_{(n)} = J_{(0)} \cdot m^n,$$

wobei m nun wieder bei Lösungen eine Funktion der Konzentration des absorbierenden Stoffes ist, was Gros (Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 37, S. 176) näher ausführt.

Die einfachsten photochemischen Prozesse sind jene, welche vollständig verlaufen, konstantes Absorptionsverhältnis gegenüber dem Lichte während des ganzen Verlaufes der Reaktion darbieten und bei welchen keine Reaktionsprodukte entstehen, welche die qualitative Zusammensetzung des belichteten Stoffes ändern.

„Sehr einfach liegen die Verhältnisse, wenn man die Lichtintensität im Systeme als konstant ansehen darf und wenn außerdem die Reaktion fast vollständig vor sich geht, so daß $k' =$ Null gesetzt werden kann, welche Bedingungen (bis zu einem gewissen Grade, s. u.) bei Wittwers[1]) Versuchen erfüllt waren, der die Geschwindigkeit der Einwirkung von in Lösung befindlichem Chlor auf Wasser unter dem Einflusse des Lichtes untersuchte; in diesem speziellem Falle reduziert sich die obige allgemeine Gleichung einfach auf

$$V = -\frac{dc}{dt} = kc,$$

in der c die Konzentration des Chlors bedeutet und die sich den Beobachtungen in der Tat recht gut anschließt.“[2])

Weiter sagt Nernst: „Je nach der Änderung, welche die Geschwindigkeitskoeffizienten der beiden entgegengesetzten Reaktionen erfahren, wird die Wirkung im Sinne oder gegen den Sinn der chemischen Kräfte erfolgen, welche bei der Reaktion tätig sind; im ersten Falle wird das Licht mehr auslösend wirksam sein, d. h. nur beschleunigend die Geschwindigkeit beeinflussen, mit welcher das System den Gleichgewichtszustand zu erreichen sucht; im zweiten Falle wird durch das Licht der Gleichgewichtszustand verschoben und somit eine Arbeit gegen die chemischen Kräfte geleistet werden.“ Diese Verschiebung des Gleichgewichtes durch Lichtwirkung ist also eine ähnliche Erscheinung, wie wir sie bei Temperaturveränderungen beobachten können.

Bei einer vollständig im Sinne der Reaktionsgleichung von links nach rechts verlaufenden photochemischen Reaktion $V = k c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots - k' c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} \ldots$ (s. S. 66) wird $k' =$ Null und es wird die allgemeine Reaktionsformel

$$V = k c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots .$$

gelten, wobei k, der Geschwindigkeitsfaktor, im Licht und im Dunklen verschieden sein und eine Funktion der Lichtintensität bilden wird. Bestimmt man also k im Dunklen $= k_{(D)}$ und ferner bei einer Belichtung von konstanter Intensität des Lichtes mit dem Wert $= k_{(H)}$, so wird $k_{(H)} - k_{(D)}$ ein Maß für die Lichtempfindlichkeit des betreffenden Stoffes sein. Verläuft die Reaktion im Dunklen sehr langsam, so kann $k_{(D)}$ vernachlässigt werden.[3]) — Häufig läßt sich jedoch (z. B. bei lichtempfindlichen Farbstoffen und Leukobasen) der Reaktionsverlauf im Lichte nicht als einfache Funktion der Konzentration der reagierenden Bestandteile darstellen.

Der Verlauf photochemischer Prozesse ist in der Regel ein anderer als derjenige elektrochemischer, wie Wildermann[4]) nachwies (vergl. S. 18 und 69).

---

1) Poggend. Annal. d. Physik. 1855. Bd. 94, S. 598.
2) Vergl. auch Lemoine (Compt. rend. 1891. Bd. 112, S. 936, 992, 1124).
3) Gros (Zeitschr. f. physik. Chemie. 1901. Bd. 37, S. 159 und 175).
4) Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 41, S. 94.

Nach dem für elektrochemische Vorgänge allgemein geltenden Faradaysche Gesetz[1]) ist die Geschwindigkeit chemischer Umsetzung direkt proportional dem Betrage der zugeführten oder durch das System in der Einheit der Zeit absorbierten elektrischen Energie, unabhängig von den reagierenden Massen oder Konzentrationen. Dieses Gesetz kommt bei photochemischen Vorgängen nur (soweit wir bis jetzt wissen) in seltenen Fällen zur Geltung. Z. B. bei der Umwandlung von Anthracen und Dianthracen im Lichte (Luther und Weigert).[2])

Die Unabhängigkeit der chemischen Lichtwirkung von der Konzentration des Anthracens ist sehr wichtig. Die Absorption des Lichtes in Anthracenlösungen ist sehr stark und bei den betrachteten Konzentrationen praktisch vollständig. Da dann eine weitere Vergrößerung der Anthracenkonzentration keine Veränderung der Lichtabsorption mehr hervorbringt, so kann man die photochemische Wirkung der Menge des absorbierten Lichtes proportional setzen. Beide nähern sich einem konstanten Werte. Diese Tatsache steht bis jetzt ohne Analogie da; in der Regel verlaufen die photochemischen Reaktionen nach dem Typus der Lichtreaktion zwischen Kohlenoxyd und Chlor ($CO + Cl_2$), die Wildermann genau studierte. Er fand, daß die Reaktion im Licht — allerdings mit veränderten Konstanten — dem Gesetze der chemischen Massenwirkung folgt. Tatsächlich sind beide Fälle nicht direkt zu vergleichen, da in dem einen ($CO + Cl_2$, Wildermann) eine Reaktion katalytisch beschleunigt wird und in dem anderen Falle (Dianthracenbildung nach Luther und Weigert) das Licht eine Arbeit leistet.

Bei den meisten photochemischen Prozessen, wie bei der durch Licht veranlaßten Vereinigung von Chlor und Kohlenoxyd gilt nach Wildermann keineswegs ein dem Faradayschen analoges Gesetz, sondern das Gesetz der chemischen Massenwirkung.

Chemische Gleichgewichte in homogenen Systemen im Lichte stellen nach Wildermann[3]) ein umkehrbares Gebilde vor, in welchem die Geschwindigkeiten der beiden entgegengerichteten Vorgänge gleich werden, und da die Geschwindigkeit jeder Reaktion einzeln dem Gesetze der Massenwirkung folgt, so ergibt sich das Resultat, daß das chemische Gleichgewicht in homogenen Systemen auch im Lichte dem

1) Vergl. Ostwald, Grundriß d. allgem. Chemie. 1889. S. 268.

2) Sitzungsber. d. Königl. preuß. Akad. in Berlin. 1904. S. 828. — Weigert (Eders Jahrb. f. Phot. 1905. S. 78).

3) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1903. Bd. 41, S. 94.

[redacted]

Massenwirkungsgesetz folgen muß, welches für chemische Vorgänge sehr allgemein gültig ist. Die Konzentration des bei der Reaktion verschwindenden Körpers beeinflußt nach dem Massenwirkungsgesetz stark die Gleichgewichtskonzentration des entstehenden Körpers.

Dem Gesetze der Massenwirkung folgt innerhalb gewisser Grenzen die Lichtreaktion bei der photochemischen Zersetzung des Chlorwassers (Witwer), die Zersetzung von Jodwasserstoffgas im Lichte (Bodenstein),[1] die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff sowie von Chlor und Kohlenoxyd zu Phosgengas im Lichte ($Cl_2 + CO = COCl_2$), welche letztere Reaktion Wildermann[2] studierte; er fand, daß die Reaktionsgeschwindigkeit hierbei durch die Formel $dx/dt = k(a-x)(b-x)$ ausgedrückt wird, welche mit dem auf S. 65 für chemische Prozesse im allgemeinen gültigen Gesetze identisch ist. Dem Massenwirkungsgesetz folgt die Lichtreaktion von Chromsäure und Chinin (E. Goldberg);[3] auch die Geschwindigkeit des Chlorverbrauches bei der Vereinigung von Chlor mit Benzol (C_6H_6) zu Benzolhexachlorid hängt von der Konzentration des Chlors ab; sie ist in diesem Falle proportional dem Quadrate der Chlorkonzentration und wird durch die Gleichung $dx/dt = k \cdot (Cl_2)^2 \cdot C_6H_6$ gegeben (Slator).[4] Die Reaktionskonstante (K) ist eine Funktion der Intensität und Wellenlänge des Lichtes, der Temperatur, der chemischen Natur der reagierenden Stoffe und des umgebenden Mediums.

Näheres über den Einfluß der Konzentration s. folgendes Kapitel.

Römer[5] fand, daß bei der direkten Vereinigung von Chlor mit organischen Kohlenwasserstoffen (Methan, Äthan, Acetylen, Propan usw.) beim Belichten die photochemische Wirkung des Chlors auf die untersuchten Stoffe nicht proportional den wirkenden Massen ist.

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 22, S. 33.
2) Ibid. 1902. Bd. 42, S. 257.
3) Ibid. 1902. Bd. 41, S. 4.
4) Ibid. 1903. Bd. 45, S. 553.
5) Römer, Über den Einfluß der Masse auf die Chlorierung brennbarer Gase. (Liebigs Annal. d. Chemie. 1886. Bd. 233, S. 245.)

FÜNFZEHNTES KAPITEL.

EINFLUSS DER KONZENTRATIONSÄNDERUNG UND DER MIT DER SCHICHTENDICKE WECHSELNDEN ABSORPTION DES LICHTES AUF DEN VERLAUF DER PHOTOCHEMISCHEN PROZESSE.

Es wurde schon im vorhergehenden darauf hingewiesen: es dürfe nicht übersehen werden, daß lichtempfindliche Flüssigkeiten während der Belichtung in der Regel fortwährend ihren Gehalt (die Konzentration) ändern. Wenn hierbei die Lichtintensität konstant ist und die Reaktion vollständig verläuft, so liegen die Verhältnisse einfach, weil in den allermeisten Fällen (s. S. 64) das Massenwirkungsgesetz zur Geltung kommt.

In solchen Gemischen ist in einfachen Fällen der photochemische Effekt ein und derselben Lichtmenge proportional dem Gehalte der Flüssigkeit an lichtempfindlichem Stoff, was zuerst Witwer[1]) bei seinem Chlorwasser-Aktinometer zeigt und später von verschiedenen Forschern bestätigt wurde, wie im vorhergegangenen Kapitel erwähnt ist.

Sehr eingehend führt dies Ostwald in seinem Lehrbuch der allgemeinen Chemie 1903. II. 1, S. 1035 aus. Er sagt: „Wenn eine konstante Lichtquelle wirkt, so wird die Änderung des Gehaltes proportional dem augenblicklichen Gehalt s und ferner proportional der Zeit dt und der konstanten Lichtintensität J erfolgen. Wir setzen demgemäß $ds = -Js\,dt$, wo das negative Zeichen angibt, daß mit zunehmender Zeit der Gehalt s abnimmt. Bei der Integration ist zu beachten, daß für den Anfang, $t = 0$, der ursprüngliche Gehalt s_0 einzuführen ist. Wir finden nach Elimination der Konstanten

$$\log \text{nat} \frac{s_0}{s} = J \cdot t,$$

wo log nat den natürlichen Logarithmus bedeutet. Beim Übergang zu den dekadischen Logarithmen folgt

$$\log \frac{s_0}{s} = 0{,}4343\, J \cdot t.$$

Es muß also der Logarithmus des Verhältnisses zwischen dem anfänglichen und dem zeitlichen Gehalte proportional der Zeit sein. In der Tat stimmen die experimentellen

---

1) Poggend. Annal. d. Physik. 1855. Bd. 94, S. 598.

Beobachtungen mit dem nach der Formel $\log \frac{s_0}{s_1} = m \cdot J \cdot t$ berechneten Werte genügend überein.[1])

Leider kommen diese ganz einfach und glatt verlaufenden photochemischen Reaktionen selten vor und selbst bei den in vielen Lehrbüchern gerne als Beispiel einer sehr einfach verlaufenden Lichtreaktion angeführten Zersetzung von Chlorwasser im Lichte treten mannigfache Störungen auf, weil 1. die durch die Lichtwirkung entstehende Salzsäure, falls größere Mengen (etwa 10 Prozent) sich anhäufen, die Zerlegung des Chlorwassers im Lichte ganz aufheben; 2. weil der Prozeß nur dann nach der Gleichung verläuft, wenn im Chlorwasser 0,1 bis 0,4 Prozent Chlor zugegen sind, bei größerer Verdünnung aber rascher verläuft und dann neben der Salzsäure sich konstant bestimmte Mengen von Chlorsäure bilden.[2]) (Vergl. unten.)

Sehr viele lichtempfindliche Gemische geben (ähnlich wie Chlorwasser) Reaktionsprodukte, welche die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen;[3]) es ändert sich nicht nur die absolute Menge des lichtempfindlichen Stoffes, sondern auch das Verhältnis seiner Bestandteile, so daß der Zersetzungsvorgang nicht mehr der einfachen Formel von Witwer entspricht.

Eder stellte Tabellen über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Belichtung und bei allmählicher Zersetzung seiner Aktinometerflüssigkeit (Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat) auf, wobei die Verzögerung der Reaktion durch Änderung der Konzentration und Zusammensetzung berücksichtigt ist.[4])

Lemoine[5]) drückte den Zusammenhang der Verdünnung einer lichtempfindlichen Lösung mit deren Zersetzung im Lichte durch die sogenannten Verdünnungskoeffizienten aus. Er benutzte als Reagens ein Gemisch von Eisenchlorid und Oxalsäure, suchte die physikalische Absorption von der chemischen (s. S. 42) zu sondern, und berechnete dann diese Verdünnungskoeffizienten (c) nach der Formel

$$\frac{c}{c_0} = \frac{s \cdot y/p}{s_0 \cdot y_0/p_0},$$

wo s die mittlere Lichtintensität, y die zersetzte und p die ursprüngliche Menge der lichtempfindlichen Substanz darstellt. Beim Erwärmen unter Lichtabschluß erfolgt dieselbe Reaktion mit demselben Einfluß der Verdünnung.

Man darf auch nicht vergessen, daß (namentlich bei dunkelgefärbten lichtempfindlichen Präparaten, wie z. B. Eisensalzen, Chro-

---

1) Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie. 1903. II. 1, S. 1036.

2) Poppel (Annal. d. Chemie. 1885. Bd. 227, S. 161).

3) Z. B. Quecksilberchlorid und Oxalsäure, wobei die während der Belichtung frei werdende Salzsäure hemmend einwirkt.

4) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. 1879; Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. 1904. Bd. II, S. 1.

5) Compt. rend. Bd. 112, S. 1124; Zeitschr. f. physik. Chemie. 1891. Bd. 8, S. 698; Eders Jahrb. f. Phot. 1892. S. 304.

maten usw.) das eindringende Licht kräftig absorbiert und beim Fortschreiten in dicken Schichten rasch und bedeutend geschwächt, ja sogar völlig ausgelöscht wird.

Für gewöhnlich nimmt man an, daß im Sinne des Bunsen-Roscoëschen Gesetzes die chemische Wirkung des Lichtes bei gleicher Belichtungsdauer proportional der Lichtintensität ist, oder mit anderen Worten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit eines photochemischen Vorganges von der Intensität des eindringenden und an einer bestimmten Stelle des Reaktionsgemisches herrschenden Lichtes abhängt.[1]) Bereits auf S. 42 wurde erwähnt, daß man bei chemischen Lichtwirkungen die optisch absorbierten und die bei der photochemischen Reaktion verbrauchten Lichtenergien berücksichtigen muß. Wenn die reagierenden Stoffe gefärbt sind (z. B. grünliches Chlorgas usw.) und das Licht beim Eindringen in dickere Schichten merklich absorbiert wird, so ist die Intensität des Lichtes innerhalb konzentrierter Lösungen geringer als in verdünnten; bei der Bestimmung des photochemischen Reaktionsverlaufes findet man dann scheinbar eine zu kleine Ordnung des Reaktionsverlaufes, wenn man nicht den Einfluß der Konzentration des Reaktionsgemisches sowie seiner Schichtendicke berücksichtigt.

Zur Untersuchung von Lichtreaktionen in homogenen Systemen wendete Arthur Slator[2]) folgende Versuchsanordnung an: Bei dynamischen Studien über Lichtreaktionen, die in homogenen Systemen stattfinden, tritt der Fall ein, daß die reagierenden Stoffe Licht absorbieren. Deshalb ist bei gegebener Intensität des eintretenden Lichtes die Stärke desselben im Inneren der Lösung größer, wenn die letztere verdünnt, als wenn sie konzentriert ist. Wenn man annimmt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von dor Lichtstärke in der Lösung (Illumination der Lösung) und nicht direkt von der Menge des absorbierten Lichtes abhängt, findet man eine relativ größere Geschwindigkeit in verdünnten als in konzentrierten Lösungen.

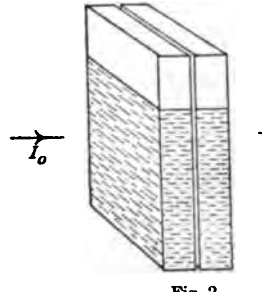


Fig. 2.

Bei der Untersuchung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Chlorkonzentration bei dem Vorgange $C_6H_6 + 3Cl_2 = C_6H_6Cl_6$ wurde der Einfluß der Lichtabsorption durch das Chlor folgendermaßen eliminiert. Zwei flache Gefäße aus

---

1) Daß bei derartigen Messungen die Wirkung der durch die zersetzten Körper photochemisch absorbierten Strahlen ausschlaggebend ist, hat bereits Berthelot angegeben (Jahrb. f. Phot. 1899. S. 462); es ist dies ganz in Übereinstimmung mit dem Draperschen Absorptionsgesetz.

2) Eders Jahrb. f. Phot. 1905. S. 12; Zeitschr. f. physik. Chemie. 1903. Bd. 45, S. 513.



Glasplatten wurden hergestellt und in denselben die Reaktion ausgeführt. Wenn die Gefäße, welche die zwei Lösungen von verschiedenen Konzentrationen enthalten, wie in Fig. 2 zusammengestellt sind und von beiden Teilen gleich belichtet werden, so läßt sich beweisen, daß die Lichtstärke in den beiden Lösungen annähernd gleich sein muß.[1]) Die konzentrierte Lösung ist teilweise durch die verdünnte Lösung hindurch belichtet worden, und umgekehrt. Die stärkere Belichtung der konzentrierten Lösung wird durch ihr stärkeres Absorptionsvermögen aufgewogen, wodurch das obige Resultat erzielt wird. Die Gefäße wurden aus Glasplatten von demselben Stück Glas geschnitten und mit Gelatine verkittet. Unregelmäßigkeiten werden durch Vertauschung der Gefäße eliminiert. Durch Schützung der schmalen Seiten durch lange schwarze Papierstreifen (*a*) werden alle Strahlen, welche nicht unter einem kleinen Winkel einfallen, abgeblendet, und es kommen demnach nur die fast parallelen Strahlen in Betracht, wodurch erzielt wird, daß Strahlen, welche in eine Schicht hineingehen, auch die andere durchwandern müssen (siehe Fig. 3). Die Gefäße (*g*) stehen auf

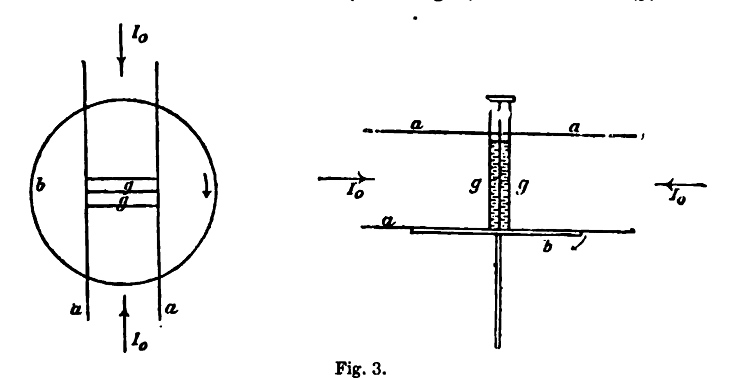


Fig. 3.

einem Tisch (*b*), der gedreht werden kann, und während der Versuchsdauer werden sie ungefähr 20 mal um 180 Grad gedreht. Auf diese Weise gelang es, von beiden Seiten annähernd gleiche Lichtmengen in die Lösung zu schicken.

Durch Verwendung dieser Untersuchungsmethode ist nachgewiesen worden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Chlorgas auf Benzol (C_6H_6) im Lichte bei gleicher Lichtintensität proportional dem Quadrate der Chlorkonzentration ist (s. S. 69).

Genaue Studien über den Einfluß der Lichtabsorption auf die chemische Wirkung des Lichtes beim tieferen Eindringen des Lichtes stellten Gros sowie Goldberg an.

Bei photochemischen Prozessen nimmt bei den meisten Versuchsanordnungen die wirksame Menge der belichteten Bestandteile ab, andererseits steigt oft die Durchsichtigkeit und mittlere Lichtstärke im reagierenden System, auch ist die Abnahme der Lichtstärke mit der Schichtendicke zu berücksichtigen; alle diese Verhältnisse sind von Gros mathematisch bei seinen Versuchen über „die Lichtempfindlichkeit des Fluorescoins und seiner substituierten Derivate“ behandelt worden.[2]) Auch E. Goldberg wandte die Grossche Formel für konstante Schichtendicke bei seinen

1) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1903. Bd. 45, S. 542.

2) Ibid. 1901. Bd. 37, S. 157.

Studien über „Kinetik photochemischer Prozesse" an,[1]) wobei diese Formel folgende Form annimmt:

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = K \cdot J_0 \frac{C^{n-1}}{ln\, m} (m^c - 1).$$

Hier bedeutet: Δc die relativ kleine, in der Zeit Δt erfolgte Konzentrationsänderung des einen der reagierenden Stoffe, dessen Konzentration C ist.

m ist der Transparentkoeffizient dieses Stoffes,

n die „Ordnung", nach welcher der betreffende Stoff sich an der Reaktion beteiligt,[2])

J_0 die Intensität des eindringenden Lichtes,

K eine Konstante, die auch von der Konzentration des andern Stoffes abhängt.

Vergleicht man die Anfangsgeschwindigkeiten für zwei verschiedene Anfangskonzentrationen des einen reagierenden Stoffes C_1 und C_2, die im Verhältnisse 1 : 2 stehen, so gibt die Formel (da Δt durch die Versuchsanordnung stets denselben Wert bekommt):

$$\frac{\Delta c_2}{\Delta c_1} = 2^{n-1} \cdot \frac{(m^c)^2 - 1}{m^c - 1} = 2^{n-1} (M + 1),$$

wo zur Abkürzung $m^c = M$ gesetzt ist. Da der Transparentkoeffizient, somit auch M, für jeden Fall zwischen 0 (bei ganz undurchsichtigen Körpern) und 1 (für ganz durchsichtige Körper) liegen muß, so ist für ganz undurchsichtige Körper $(m = 0)$ $\frac{\Delta c_2}{\Delta c_1} = 2^{n-1}$; für ganz durchsichtige $(m = 1)$ $\frac{\Delta c_2}{\Delta c_1} = 2 \cdot 2^{n-1} = 2^n$. Für alle Körper wird also $\frac{\Delta c_2}{\Delta c_1}$ zwischen diesen Grenzen liegen. Die Reaktionsgleichung für lichtempfindliche Gemische im Chininsulfat und Chromsäure lautet nach Goldberg:

$$\frac{dc}{dt} = K \cdot J \cdot C_{\text{Chinin}} \cdot C_{\text{Chromsäure}}.$$

In einzelnen Fällen durchdringt das Licht ohne merkliche Extinktion die lichtempfindliche Substanz, z. B. das farblose Jodwasserstoffgas. In diesem Falle ist die photochemische Wirkung des Lichtes (gemessen durch die zersetzte Menge x des Jodwasserstoffs) proportional der Lichtmenge m $(= i \cdot t$, d. i. Produkt von Intensität und Belichtungszeit) und der Zahl der getroffenen Jodwasserstoffmoleküle, welche letztere der Konzentration proportional ist. — Würde das Licht schon beim Durchgange durch eine äußerst dünne Schicht des Gases seine chemische Wirksamkeit verlieren, so hätte es als chemisch wirksame Energie nur eine Quantität JH-Molekeln getroffen, die sich zur Gesamtmenge verhalten wie — wenn man etwa einen Würfel von der Seitenlänge s betrachtet — $s^2 : s^3$, oder wie der belichtete Querschnitt zum durchstrahlten Gesamtvolum. Durchdringt es dagegen die gesamte vorhandene Gasmenge ohne irgend erhebliche Schwächung, so ist die getroffene Molekelmenge proportional der Gesamtmenge, also bei gleichem Volum der Konzentration. Für JH trifft diese Bedingung zu. Bei Chlorknallgas ist aber eine merkliche Extinktion vorhanden, wie Bunsen und Roscoë zeigten (Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 22, S. 33).

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1902. Bd. 41, S. 5.

2) Betreffs Berechnung der „Reaktionsordnung" nach der van't Hoffschen Methode des veränderlichen Anfangsvolumens s. E. Goldbergs Originalabhandlung (Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 41, S. 4).

[redacted]

SECHZEHNTES KAPITEL.

VERGLEICHUNG DES MECHANISMUS DER CHEMISCHEN LICHTREAKTION, DER REAKTIONEN IM DUNKELN, DER WÄRMEWIRKUNG UND DER WIRKUNG ANDERER ENERGIEARTEN.

Wenn auch die photochemischen Prozesse im allgemeinen dem Gesetze der Massenwirkung folgen, wie die gewöhnlichen (auch im Dunklen verlaufenden) chemischen Vorgänge, so ist der spezielle Mechanismus der Lichtreaktionen in vielen Fällen nicht immer derselbe, wie die Reaktion bei Ausschluß von Licht.

Es können sich die Geschwindigkeitskonstanten k und k' in der allgemeinen Reaktionsgleichung (s. S. 65) im Lichte und im Dunkeln in ungleichem Verhältnis ändern, so daß ein von dem im Dunkeln sich herstellenden Gleichgewichte verschiedener Endzustand erreicht wird. Es kann aber auch der Mechanismus der im Lichte sich abspielenden Reaktion ein prinzipiell anderer sein, als derjenige des im Dunkeln (durch Wärme veranlaßten) Vorganges, wofür die Zersetzung des Jodwasserstoffgases ein Beispiel abgibt.

Jodwasserstoffgas (JH) wird durch Licht in seine Bestandteile (Jod und Wasserstoff) zersetzt. Sehr merkwürdig ist die von Bodenstein nachgewiesene Tatsache,[1]) daß diese Lichtreaktion monomolekular ist ($HJ = H + J$) und bis zur völligen Zersetzung von JH verläuft, während die durch Temperaturerhöhung im Dunkeln herbeigeführte Spaltung bimolekular ist und zu einem Gleichgewichtszustande führt ($2\,HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$).

Auch E. Goldberg kommt in seinen Studien über „Kinetik photochemischer Reaktionen" [2]) zu dem Resultate, daß der „Mechanismus" der Lichtreaktionen sich wesentlich von dem derjenigen Reaktionen unterscheidet, welche im Dunkeln verlaufen. Für eine spezifische

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1897. Bd. 22, S. 32.
2) Ibid. 1902. Bd. 41, S. 9.

Wirkung des Lichtes sprechen zahlreiche Fälle, wo im Lichte ganz andere Endprodukte entstehen, als im Dunkeln.[1] (Vergl. auch den speziellen Teil der photochemischen Prozesse in späteren Kapiteln.)

Ein anderer Grund für die Annahme, daß lichtempfindliche Reaktionen sich wesentlich von den im Dunkeln verlaufenden unterscheiden, liegt mitunter in der Verschiedenheit der Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit. Während nämlich bei der großen Mehrzahl der im Dunkeln verlaufenden Vorgänge für 10° Temperatursteigerung die Geschwindigkeit auf das Doppelte bis Dreifache steigt, ist bei Lichtreaktionen die Zunahme häufig eine geringere (Goldberg),[2] wie z. B. bei den lichtempfindlichen Gemischen von Eisenchlorid und Oxalsäure, Quecksilberchlorid und Oxalsäure, Chininsulfat und Chromsäure oder der Umwandlung von Styrol in das isomere Metastyrol der Fall, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit (nach Goldberg) nur um das 1,06 bis 1,30fache für 10° Temperaturerhöhung zunimmt; bei der Lichtreaktion von Chlor und Benzol nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit für 10° C. um das 1,5fache zu (Slator),[3] bei der Anthracenumwandlung im Lichte aber um das 2,8fache (Luther und Weigert).[4] (Vergl. S. 143.)

Wässerige Oxalsäurelösung wird im Lichte unter Entwicklung von Kohlensäure zersetzt. Wärme steigert bei gleichzeitiger Einwirkung des Lichtes die Zersetzung bedeutend. Z. B. werden in einer der Sonne ausgesetzten Lösung bei Lufttemperatur nur 10% Oxalsäure zerlegt, während bei einer um 12° höheren Temperatur sich eine Zerlegung von 50% ergab (Vallot).[5] — Schließlich sei erwähnt, daß diese Einflüsse der erhöhten Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit eines Gemisches von Quecksilberchlorid und Oxalsäure zuerst von Eder studiert wurden (s. Quecksilberoxalat-Photometer). — Bromsilbergelatine wird in ihrer Lichtempfindlichkeit durch Temperaturschwankungen relativ wenig beeinflußt. — Mitunter verläuft die im Lichte eingeleitete photochemische Reaktion auch nachher im Dunkeln mit beträchtlicher Reaktionsgeschwindigkeit weiter, z. B. bei Gemischen von Blutlaugensalz mit Wasserstoffsuperoxyd (Kistiakowsky, s. S. 130); vergl. auch Chlorwasser S. 138.

Wir haben gesehen, daß zweifellos das Licht spezielle Reaktionen bei anorganischen Körpern verursachen kann; auch viele Reaktionen organischer Substanzen (s. u.) verlaufen ganz anders im Lichte als beim Erwärmen im Dunkeln.

Andererseits darf man nicht übersehen, daß es eine große Reihe von Reaktionen gibt, bei welchen Wärme (ohne Licht) ganz dieselben chemischen Prozesse bewirkt, wie Licht; es können sogar noch ganz

1) Vergl. Richter-Anschütz, Organische Chemie. 9. Aufl. 1900. I, S. 79.
2) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1902. Bd. 41, S. 9.
3) Ibid. 1903. Bd. 45, S. 512.
4) Ibid. 1905. Bd. 51, S. 327.
5) Compt. rend. 1897. Bd. 125, S. 857.

[redacted]

andere Formen der Energie, wie Elektrizität, Röntgen-, Radiumstrahlen, identische oder sehr ähnliche Reaktionen herbeiführen. Ein Beispiel hierfür kann das für alle Arten von Erregung sehr zugängliche Bromsilber (Bromsilbergelatine) mit Hervorrufung (chemischer Entwickler) gelten, bei welchem latente entwicklungsfähige Lichtbilder sowohl durch Licht, als Elektrizität, Röntgen- und Radiumstrahlen, ja sogar durch mechanischen Druck erzeugt werden können; kleine Differenzen bei der Wirkung von Lichtstrahlen, sowie Röntgenstrahlen (s. d.) können jedoch bei sehr sorgfältigen Untersuchungen in einzelnen Fällen nachgewiesen werden. Dagegen können Chlor- und Bromsilber, selbst bei Rotglut, nicht in ihre Elemente gespalten werden, während Licht selbst weit unter 0° C. rasch die Schwärzung (Spaltung) herbeiführt. Besonders interessant ist aber eine Lösung von Jodoform in Chloroform, welches bei Gegenwart kleiner Mengen Sauerstoff, bei gewöhnlicher Temperatur beständig ist, aber durch Licht, Radium- und Röntgenstrahlen rasch unter Violettfärbung (Jodausscheidung) zersetzt wird,[1] aber auch bei Abschluß aller dieser Strahlen in der Siedehitze und unter Einwirkung gewisser Katalysatoren rasch in derselben Weise zerlegt wird.

Ja sogar großer mechanischer Druck[2] vermag auf Silberhaloidsalze derartig zu wirken, daß sich die dem Druck ausgesetzten Stellen mit photographischen Entwicklern gerade so wie latente Lichtbilder entwickeln lassen, wie insbesondere Carey Lea[3] zeigte. Schreibt man z. B. mit einem Elfenbeinstab oder einer stumpfen Stahlspitze auf Bromsilbergelatine im Finstern, so läßt sich die Schrift mit den gewöhnlichen photographischen Entwicklern hervorrufen.[4] Allerdings sind die durch mechanischen Druck auf Bromsilbergelatine erzeugten latenten, entwicklungsfähigen Bilder substanziell nicht völlig gleich dem Lichtbilde, wie Lüppo-Cramer[5] gezeigt hat.

Man muß also bei allen Lichtreaktionen genau berücksichtigen, ob nicht sekundäre Prozesse auf Rechnung einer oder mehrerer der erwähnten Agentien erfolgen.

---

1) Hardy u. Willcock (Zeitschr. f. physik. Chemie. 1904. Bd. 47, S. 351); Eders Jahrb. f. Phot. 1904. S. 353 und 373.

2) Daß eine ganze Reihe chemischer Verbindungen resp. Zersetzungen durch mechanische Kraft zustande kommen, hat zuerst Spring (1883) angegeben (Chem. Zentralbl. 1884. S. 809).

3) Jahrb. f. Phot. 1893. S. 372. 1895. S. 416. - Vergl. Meyers und Braun (Jahrb. f. Phot. 1898. S. 375).

4) Vergl. Eders Ausführl. Handb. d. Phot. Bd. III. 5. Aufl.

5) Phot. Korresp. 1903. S. 180.

SIEBZEHNTES KAPITEL.

EINFLUSS DES LICHTES AUF IONENREAKTIONEN IN FLÜSSIGKEITEN.

Gewisse Substanzen, die man im allgemeinen „Salze" nennt, erleiden, wenn sie in Wasser oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel gelöst werden, eine elektrische Dissoziation oder Ionisation. Diese wächst oft mit steigender Temperatur, immer aber durch Verdünnung. Die in solchen Lösungen enthaltenen Teile der Salze, die Anionen und Kationen, welche sich an der Anode oder Kathode des elektrischen Stromes bei der Elektrolyse abscheiden, sind verschieden elektrisch geladen: und zwar die erstgenannten (z. B. Chlor) negativ, die letztgenannten positiv (z. B. Wasserstoff, Natrium).

Die Theorie der Ionen, welche die neuere Chemie auf Grund der Untersuchungen von Arrhenius, van't Hoff, Ostwald, Nernst u. a.[1]) beherrscht, nimmt elektrolytisch dissoziierte und entgegengesetzt elektrisch geladene Teilchen in gelösten oder geschmolzenen Elektrolyten an.

In analoger Weise, wie die Reaktionen zwischen Säuren, Basen und Salzen in wässerigen Lösungen in der Regel Reaktionen zwischen ihren Ionen sind,[2]) so ist dies auch bei den Lichtreaktionen dieser Art der Fall.

Die meisten der photochemischen Reaktionen sind Ionenreaktionen und spielen sich zwischen den durch Wasser elektrolytisch dissoziierten

---

1) Ostwald, Wilh., Prof. Dr., Lehrbuch der allgemeinen Chemie. 2. Aufl. Leipzig 1903. — Nernst, Walther, Prof. Dr., Theoretische Chemie. 4. Aufl. Stuttgart 1903. — Walker, James, Prof. Dr., Einführung in die physikalische Chemie. 2. Aufl. Braunschweig 1904. — Traube, J., Prof. Dr., Grundriß der physikalischen Chemie. Stuttgart 1904. — Herz, Über die Lösungen. 1903.

2) Arrhenius und andere nehmen an, daß die Ionisierung die Vorbedingung chemischer Reaktionen sei. Walker aber hält für wahrscheinlich, daß unter Umständen die Ionisierung eine wenn auch nicht durchgängig notwendige Folge chemischer Reaktionen darstellt (Chem. Zentralbl. 1904. II, S. 975).

(ionisierten) Bestandteilen der lichtempfindlichen Stoffe oder Reaktionsgemische ab.

Zahlreiche Oxydations- und Reduktionsvorgänge werden durch Licht beeinflußt und zahlreiche Salze von Metallen, die Ionen von mehrfacher Wertigkeit bilden können, sind lichtempfindlich. Wenn im lichtempfindlichen Reaktionsgemische gleichzeitig Substanzen zugegen sind, die eine Oxydation oder Reduktion erfahren können, werden diese Lichtreaktionen beschleunigt.

Bei den chemischen Oxydations- und Reduktionsprozessen tritt elektrische Energie auf oder verschwindet. Nach Ostwald kennzeichnet die Vermehrung positiver oder Verminderung negativer Ladung der an der Reaktion beteiligten Stoffe die Oxydation, die Vermehrung der negativen oder Verminderung positiver Ladung die Reduktion eines Stoffes.[1])

Nach der Ionentheorie bezeichnet man als Oxydationen oder Reduktionen solche Reaktionen, bei denen die beteiligten Stoffe Ionenladungen aufnehmen oder abgeben.[2]) Die Aufnahme von einer positiven elektrischen Ladung einer elektrisch dissoziierten Verbindung oder die Abgabe von einer negativen Ladung heißt Oxydation, die Abgabe von positiver Ladung oder Aufnahme von negativer heißt Reduktion. Da nach dem Gesetze der Elektroneutralität in einer elektrolytisch dissoziierten Lösung keine freie Elektrizität auftritt, so muß mit dem Eintreten oder Austreten einer Ladung der einen Art stets das der anderen Art Hand in Hand gehen, d. h. also jeder Oxydationsvorgang ist von einem Reduktionsvorgang und vice versa begleitet.

Bezeichnet man in den chemischen Formeln die positive oder negative Ladung der Ionen mit + oder — oder bezeichnet eine Ladung an positiver Elektrizität mit einem Punkt an dem chemischen Symbol des positiven Ions und eine negative Ladung durch einen Strich, so entsteht durch Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von Ferrosalz das entsprechende Ferrisalz und andererseits Chlorionen gemäß der Gleichung:

$$\overset{++}{\mathrm{Fe}}\ \overset{---}{\mathrm{Cl_2}} + \overset{\oplus\ominus}{\mathrm{Cl}} = \overset{+++}{\mathrm{Fe}}\ \overset{---}{\mathrm{Cl_3}}.$$

Hierbei stellt der Übergang von $\overset{++}{\mathrm{Fe}}$ zu $\overset{+++}{\mathrm{Fe}}$ den Oxydationsvorgang, der von elektrisch-neutralem Chlorgas $\overset{\oplus\ominus}{\mathrm{Cl}}$ in ein Chlorion $\overset{-}{\mathrm{Cl}}$ den Reduktionsvorgang dar.

Geht eine Metallverbindung von einer niedrigeren Wertigkeitsstufe (z. B. von der Ferroverbindung, Ferrochlorid $FeCl_2$) in eine höhere über (Ferrichlorid, $FeCl_3$ oder Fe_2Cl_6), so erklärt man dies nach der Ionentheorie dadurch, daß das Chlor Neigung zur Ionenbildung (Elektroaffinität) besitzt und das positiv elektrisch geladene Metallion ($\overset{++}{\mathrm{Fe}}$) zwingt die weitere positive Ionenladung aufzunehmen, welche zur Elektroneutralisierung der negativen Ladung dient, die beim Übergang des Chlors in $\overset{-}{\mathrm{Cl}}$-Ionen neu auftritt, was in obiger Gleichung angedeutet ist.

1) Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie. 3. Aufl. 1893. Bd. II. 2, S. 883. — Grundriß d. allgem. Chemie. 3. Aufl. 1899. S. 455.

2) Abegg und Herz, Chemisches Praktikum. 2. Aufl. 1904. S. 38.

Im Sinne der Ionentheorie bezeichnet man auch den Übergang eines Metalles in Ionenformen, d. h. in ein Salz, als Oxydation, seine Abscheidung aus einer Lösung als Reduktion. Sonach stellt z. B. die Fällung metallischen Kupfers aus seinen ionisierten Lösungen (z. B. wässerige Lösung von Kupfersulfat) durch metallisches Eisen die Oxydation des Eisenmetalles durch Kupfersalzlösung und die gleichzeitige Reduktion des Kupfersalzes durch Eisenmetall dar.

Die Bezeichnung „Oxydation" rührt daher, daß man früher bei allen solchen Reaktionen eine Beteiligung des (der Luft oder dem Wasser entstammenden) Sauerstoffes annahm, wie bei der Entstehung von Kupferoxyd (CuO) aus metallischem Kupfer und Sauerstoff (aus $Cu + O$). Dementsprechend wurden damals auch die Salze als Verbindungen von Oxyden angesehen, z. B. $FeSO_4$ als $FeO \cdot SO_3$ oder $Fe_2(SO_4)_3$ als $Fe_2O_3 \cdot 3\,SO_3$. Diese Auffassung ist aber unzureichend für die Haloidsalze, da sie keinen Sauerstoff enthalten. Der Wechsel der Ionenladung ist also die allgemeinere, deshalb zweckmäßigere Auffassung.

Wasser (H_2O) ist nur zum kleinen Teil dissoziiert in negativ geladenes ($\overset{-}{OH}$) = Hydroxyl und positiv geladenen Wasserstoff $\overset{+}{H}$; der größte Teil besteht aus unelektrischem Wasser H_2O. —

Dagegen sind die in Wasser gelösten Salze (z. B. Chloride, Sulfate usw.), die Säuren (wie Salzsäure, Schwefelsäure), die gelösten Basen (wie Ätzkali) stark elektrolytisch dissoziiert (in entgegengesetzt geladene Ionen gespalten).

Es erscheint z. B. das Chlornatrium ($NaCl$) in seiner wässerigen Lösung größtenteils in $\overset{+}{Na}$ und $\overset{-}{Cl}$ zerlegt; andererseits ist Natriumnitrat in seiner Lösung in $\overset{+}{Na}$ und $\overset{-}{NO_3}$ gespalten, für Säuren, z. B. HNO_3, ist das Auftreten von $\overset{+}{H}$-Ionen charakteristisch ($\overset{-}{NO_3}$ und $\overset{+}{H}$), für Basen jenes von Hydroxyl ($\overset{-}{OH}$), z. B. $NaOH = \overset{+}{Na} + \overset{-}{OH}$.

In elektrolytisch dissoziierten, ionisierten Lösungen zeigen sich niemals freie elektrische Ladungen, sondern es müssen sich stets und in allen Lösungen gleichviel positive und negative Ionen das Gleichgewicht halten. So sind z. B. in der Lösung des Quecksilberchlorids = Merkurichlorid ($HgCl_2$) zweiwertige positive Merkuriionen ($\overset{++}{Hg}$) vorhanden, und zwei negativ geladene Chlorionen ($\overset{--}{Cl_2}$), also ist Quecksilberchlorid in seiner wässerigen Lösung dissoziiert nach dem Schema: $\overset{++}{Hg} \cdot \overset{--}{Cl_2}$, während das einwertige Merkuroion in Quecksilberchlorür (Merkurochlorid) die Formel hat: $\overset{+}{Hg}\overset{-}{Cl}$ oder $\overset{++}{Hg_2}\,\overset{--}{Cl_2}$. Reagieren ionisierte Stoffe miteinander unter Bildung undissoziierter Verbindungen, so müssen stets gleich viele entgegengesetzte elektrische (positive und negative) Ladungen in die Reaktion treten.

Silbernitratlösung und Chlornatriumlösung sind elektrolytisch dissoziiert; sie bilden, unter Neutralisierung ihrer elektrischen Ladung, das unlösliche Chlorsilber nach dem Schema:

$$\overset{+}{Ag}\overset{-}{NO_3} + \overset{+}{Na}\overset{-}{Cl} = AgCl + \overset{+}{Na} \cdot \overset{-}{NO_3} + \oplus\ominus,$$

wobei das in Wasser gelöste Natriumnitrat elektrolytisch dissoziiert bleibt, und zwei elektrische Ladungen frei werden und sich gegenseitig neutralisieren.

Es machte schon Roloff darauf aufmerksam,[1]) daß bei zahlreichen photochemischen Reaktionen ein Metalloid (besonders Sauerstoff, Chlor,

1) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1894. Bd. 13, S. 328.

Brom, Jod) „aus dem molekularen (elektrisch neutralen) Zustand in den eines elektrisch geladenen Ions übergehen kann, das entweder frei bleibt oder sich mit einem positiven Ion zu einem neutralen Molekül zusammensetzen kann“, wie z. B. bei der Einwirkung des Chlorgas auf Wasser.

Die Lösung von Chlorgas (Cl_2) in Wasser zersetzt sich im Lichte nach dem Schema:

$$2\,Cl_2 + 2\,H_2O = 4\,HCl + O_2$$

oder nach der Ionengleichung:

$$\underbrace{2\overset{+}{H} + 2\overset{-}{OH}}_{\text{dissoziiertes Wasser}} + \underbrace{2\,Cl_2}_{\text{Chlor}} = \underbrace{2\overset{+}{H} + 2\overset{-}{Cl}}_{\text{dissoziierte Chlorwasserstoffsäure}} + \underbrace{O_2}_{\text{Sauerstoff}}$$

d. h. das unelektrische elementare Chlorgas nimmt aus dem ein wenig elektrolytisch dissoziierten Wasser die negative Ladung des Hydroxyls ($\overset{-}{OH}$) und bildet die in wässeriger Lösung stark dissoziierte Chlorwasserstoffsäure $2\,(\overset{+}{H} + \overset{-}{Cl})$, während sich unelektrischer elementarer Sauerstoff in Gasform ausscheidet.

Roloff führte an zahlreichen Beispielen aus, wie die photochemischen Reaktionen auf einer Übertragung der elektrischen Ionenladungen beruhen. Die strahlende Energie übt eine Rückwirkung auf die der ponderablen Materie anhaftende elektrische Ladung aus; hat nun die elektrische Ladung eines Ions die Neigung, in einen stabileren Zustand oder auf ein anderes Ion überzugehen, in dem es sich in stabilerem Zustande befinden würde, so ist es erklärlich, daß dieser Übergang durch geeignete lichtelektrische Erschütterungen befördert wird.[1])

Die Formel der in seine Ionen zerlegten wässerigen Jodwasserstoffsäure ist

$$HJ = \overset{+}{H} + \overset{-}{J} \text{ oder } = \dot{H} + J'.$$

Die wässerige Lösung von Jodwasserstoff enthält Jod und Wasserstoff elektrolytisch dissoziiert. Unter dem Einflusse des Lichtes und des Sauerstoffs der Luft tritt Ausscheidung von freiem (unelektrischen) Jod ein und zwar nach dem Schema:

$$2\,JH + O = H_2O + J_2$$

oder, wenn wir die elektrischen Ladungen in der dissoziierten wässerigen Lösung von Jodwasserstoff berücksichtigen:

1) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1894. Bd. 13, S. 364.

$$\begin{matrix} \overset{-}{J} + \overset{+}{H} \\ \overset{-}{J} + \overset{+}{H} \end{matrix} + O = H_2O + J_2 + \begin{matrix} \ominus\oplus \\ \ominus\oplus \end{matrix}$$

wobei das elementare Jod (als unelektrisch angenommen) sich ausscheidet, während die positive und negative Ladung des dissoziierten $\overset{-}{J}$ und $\overset{+}{H}$ sich entladen (elektrisch neutralisieren); da das Wasser fast gar nicht dissoziiert ist, so wird sehr wenig Wasser als $\overset{-}{OH}$ und $\overset{+}{H}$ elektrisch dissoziiert bleiben, sondern die positiven und negativen elektrischen Ladungen $\ominus\oplus$ werden sich neutralisieren und es wird hauptsächlich unelektrisches Wasser H_2O entstehen.

Bei gasförmigem, trockenen Jodwasserstoff, welcher so gut wie gar nicht elektrisch dissoziiert ist, verläuft der Prozeß der Spaltung durch Wärme im Dunkeln in Jod und Wasserstoff nach der Gleichung: $2\,JH = J_2 + H_2$. Im Lichte erfolgt sie wahrscheinlich (s. S. 74) nach der Gleichung: $JH = J + H$, wobei nachträglich eine Entladung der Ionen stattfindet nach der Gleichung: $2J + 2H = H_2 + J_2 + \oplus\ominus + \oplus\ominus$.

Ein anderes Beispiel einer durch Lichtwirkung herbeigeführten, respektive beschleunigten Ionenreaktion ist die photochemische Zersetzung zwischen Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat (Eders Aktinometerflüssigkeit), welche nach Eder durch das Schema:

$$\underset{\text{Merkurichlorid}}{2\,HgCl_2} + \underset{\text{Ammoniumoxalat}}{C_2O_4(NH_4)_2} = \underset{\text{Merkurichlorid}}{Hg_2Cl_2} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{2\,CO_2} + \underset{\text{Ammoniumchlorid}}{2\,NH_4Cl}$$

ausgedrückt wird. Diese Lichtreaktion ist eine reine, aber ziemlich komplizierte Ionenreaktion, welche Roloff[1]) genau studierte.

Die Erscheinungen der hydrolytischen Dissoziation,[2]) die bei anderen derartigen Umsetzungen (z. B. lichtempfindlichen Ferriverbindungen usw.) störend eingreifen, fallen bei diesen Quecksilberlösungen fast gänzlich fort.

Beim Mischen wässeriger Lösungen von Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat entstehen Doppelverbindungen von Merkurioxalat mit Chlorwasserstoffsäure, welche in der wässerigen Lösung elektrolytisch dissoziiert sind, so daß verschiedene Ionen, insbesondere Merkuriionen und die Ionen der Oxalsäure (Oxalionen), neben Chlor-

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1894. Bd. 13, S. 327.

2) Die Hydrolyse oder hydrolytische Dissoziation unterscheidet sich von der elektrolytischen (Ionen-) Dissoziation dadurch, daß unter dem Einflusse des Wassers und unter Aufnahme der Bestandteile des Wassers die Spaltung eines gelösten Salzes in Säuren und Basen (nicht in die Ionen) stattfindet. (Vergl. S. 85.)

ionen und wahrscheinlich komplexen Merkurioxalatchlorwasserstoffsäureionen sich vorfinden.

Nach Roloff[1]) wirkt das Licht auf die Edersche Quecksilberchloridoxalatlösung hauptsächlich auf die in der Lösung vorhandenen Merkuri- und Oxal-Ionen. Die Reaktion wäre somit aufzufassen als die Reduktion des Merkurioxalates in elektrolytisch dissoziiertem Zustande:

$$\underset{\text{Merkuriion}}{2\overset{++}{Hg}} + \underset{\text{Oxalion}}{\overset{--}{C_2O_4}} = \underset{\text{Merkuriion}}{2\overset{+}{Hg}} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{2\,CO_2}$$

Das gebildete $\overset{+}{Hg}$-Ion fällt dann aus, unter Vereinigung mit einem Cl-Ion zu unlöslichem HgCl. Also werden von zwei Hg-Ionen je ein Quantum + Elektrizität zu einem C_2O_4-Ion transportiert und geben dort zwei elektrisch-neutrale O_2-Moleküle und dieser Elektrizitätstausch wird durch Belichtung gefördert; hierbei kommt in erster Linie die Konzentration der Ionen in Betracht.

Nimmt man — bei Gegenwart von freier Säure — auch die $\overset{-}{HC_2O_4}$-Ionen als wirksam an, so gilt die Gleichung:

$$2\overset{++}{Hg} + 2\,\overset{-}{HC_2O_4} = 2\overset{+}{Hg} + C_2H_2O_4 + 2\,CO_2,$$

was im wesentlichen auf die gleiche Beziehung wie oben herauskommt.

Ganz analog liegen die Verhältnisse bei den lichtempfindlichen Gemischen von Ferrichlorid und Oxalsäure. Ähnlich wie das Oxalion wirken noch andere reduzierende Substanzen, wie schon Eder beobachtet hat[2]) und Roloff[3]) genauer (a. a. O.) feststellt, indem dieser die reduzierenden Substanzen als solche, welche positive Elektrizität entziehen, charakterisierte.

Oxalsäure und Brom wirken in wässeriger Lösung schon im Dunklen aufeinander, indem Bromwasserstoff und Kohlendioxyd gebildet wird; im Lichte wird diese Reaktion wesentlich beschleunigt. Roloff studierte diese photochemische Reaktion,[3]) und fand, daß die Stärke der Lichtwirkung mit der Zeit erheblich zunimmt; die Lichtwirkung wächst mit der Anzahl der gelösten Bromionen. Roloff nimmt an, daß die Br-Ionen einen Teil der Br_2-Moleküle zu einer der Oxalsäure gegenüber inaktiven Gruppe Br_3 addieren. Die Wirkungsweise der Belichtung wäre dann eine zweifache: 1. Beförderung des Umsatzes zwischen Br_2- und C_2O_4-Ionen, 2. Erhöhung der Reaktionsfähigkeit der Br_3-Gruppe.

Auch O. Gros hält es auf Grund seiner Untersuchungen über die Lichtempfindlichkeit des Fluoresceins und seiner Derivate für sehr wahrscheinlich, daß

---

1) Roloff (Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 13, S. 337).

2) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. 1879. Bd. 80.

3) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1894. Bd. 13, S. 356.

sich an der Lichtreaktion in erster Linie die Ionen der wässerigen Lösung der Leukobasen und Farbstoffe beteiligen.[1])

Bei vielen organischen elektrolytisch nicht dissoziierten Substanzen ist die Neigung vorhanden, durch Oxydation in den Zustand geladener Ionen überzugehen, z. B. werden im Lichte Aldehyde zu den entsprechenden Säuren oxydiert.

Die durch Lichtwirkungen begünstigten Oxydationserscheinungen scheinen aber nur dann aufzutreten, wenn der Sauerstoff und die zu oxydierende Substanz innig miteinander in Berührung sind und gemeinschaftlich vom Lichte getroffen werden.

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1901. Bd. 37, S. 191.

[redacted]

ACHTZEHNTES KAPITEL.

ELEKTRONEN UND GASIONEN.

Atmosphärische Luft und andere Gase sind unter gewöhnlichen Verhältnissen sehr schlechte Elektrizitätsleiter. Durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht, Röntgenstrahlen, sowie durch sehr starkes Erhitzen wird die Luft leitend gemacht. Nach der „Elektronentheorie“ nimmt man an, daß den Atomen oder Atomgruppen Elektrizitätsteilchen anhaften und daß diese in ein positiv geladenes und ein negativ geladenes „Elektron“, d. i. gewissermaßen je ein elektrisches Elementaratom von viel kleinerer Größenordnung als die chemischen Atome,[1]) dissoziiert (gespalten) werden können (s. S. 17). Die negativ geladenen Elektronen können von den materiellen chemischen Atomen durch Aufwand von Energie isoliert werden, und zwar bestehen die Kathodenstrahlen aus mit großer Geschwindigkeit fortgeschleuderten negativen Elektronen. Aber auch durch die Bestrahlung mit ultraviolettem Licht werden aus einem Teil der Atome negative Elektronen in Freiheit gesetzt (Lenard).[2])

---

1) Die Größe, die wir den Atomen zuschreiben müssen, um die physikalischen Erscheinungen zu erklären, hat man berechnet und man ist zu dem Resultat gekommen, daß ein Wasserstoffatom 8×10^{-22} Milligramm wiegt, d. i.

0,000 000 000 000 000 000 0008 Milligramm.

Man hat die Masse der Teilchen ausgerechnet, aus denen die Kathodenstrahlen bestehen, und hat gefunden, daß die Masse eines solchen Teilchens, welches man Elektron nennt, ein Zweitausendstel von der genannten Zahl beträgt, also eine verschwindend kleine Größe. Um sich von der Kleinheit einen Begriff zu machen, führt Wegscheider folgenden hübschen Vergleich an: Die Größe der Elektronen verhält sich zur Größe eines Bazillus wie die Größe des Bazillus zur Größe der Erdkugel! Durch diese Untersuchungen ist man zu der Auffassung gekommen, daß die Atome nicht die einzige Art von Massen sind, mit denen man zu rechnen hat, sondern daß man noch viel kleinere Massen in Betracht zu ziehen hat.

2) J. J. Thomson, Elektrizität und Materie. 1904. S. 57. — Vergl. A. Stark (Jahrb. f. Radioaktivität u. Elektronik. 1904. S. 477); ferner Nernst, Theoret. Chemie. 1903. S. 394. — Vaubel, Lehrb. d. theoret. Chemie. 1903. — Bodländer (Chem. Zeitschr. Bd. 2, S. 396). S. auch E. Simon, Über den Einfluß der Strahlen großer Brechbarkeit auf das elektrische Leitungsvermögen verdünnter Gase (Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien, math.-naturw. Kl., Abt. IIa. Bd. 104, S. 565). — Ferner J. Stark in Winkelmanns Handb. d. Physik. 2. Aufl. IV. Bd., 2. Hälfte, 1. Teil. 1905.

Das einzelne losgetrennte negative Elektron stellt, solange es allein für sich beweglich ist, ein Elektronion dar, das mit positiver Ladung zurückbleibende Restatom ist ein positives Atomion. Man hat beobachtet, daß Elektronen in einem Gase alsbald elektrisch geladene Moleküle bilden, sogenannte Molionen, welche ganz anders sind als die elektrolytisch dissoziierten Ionen wässeriger Lösungen. Diese Gasionen entstehen z. B. beim Bestrahlen von Luft durch Radiumstrahlen, Kathodenstrahlen, aber auch durch ultraviolettes Licht, wobei die elektrische Leitfähigkeit des Gases wesentlich gesteigert wird, was durch die Einwirkung der negativen Elektronen auf das Gas und die Bildung positiver und negativer Gasionen (Ionisieren der Gase) erklärt wird.

Das ultraviolette Licht hat die Wirkung: negative Elektrizität von Körpern fortzutreiben (Hertz, Hallwachs, Lenard).[1]

Wird eine Metallfläche mit ultraviolettem Licht bestrahlt, so werden die negativen Elektronen dieses Metalles in so starkes Mitschwingen versetzt, daß sie mit großer Geschwindigkeit fortfliegen und dann ein ähnliches Verhalten zeigen, wie die durch elektrische Entladungen erzeugten Kathodenstrahlen (Lenard).[2]

Aber auch wenn die elektrisch geladenen Körper nicht direkt vom ultravioletten Licht getroffen sind, so werden sie entladen, wenn die benachbarte Luft von ultraviolettem Licht getroffen wird. Es genügt also die Wirkung des Lichtes auf die Luft allein, um diese elektrische Wirkung zu veranlassen (Lenard).[3] Das Licht bewirkt die Sonderung positiver und negativer Elektrizitätsträger in der Luft, wobei insbesondere die schneller wandernden negativen Elektronen den Effekt erzielen, daß positiv geladene Körper im ultravioletten Licht schneller entladen werden als negativ geladene.

Die Ionisierung durch ultraviolettes Licht hängt mit der Lichtabsorption innig zusammen. Besitzt ein negatives Elektron innerhalb des Neutralverbandes eines Atoms die gleiche Schwingungszahl wie die einfallenden Lichtstrahlen, so wird es durch diese zu intensiven Eigenschwingungen erregt; indem es resoniert und absorbiert, sammelt es an sich die Energie einer Reihe von einfallenden Wellenlängen an; es wächst mit der absorbierten Energie rasch sein maximaler Abstand von der Ruhelage und kann schließlich so groß werden, daß eine Lostrennung des negativen Elektrons von seinem positiven Restatom erfolgt. Bei dieser Ionisierung durch Lichtwellen ist also Resonanz und selektive Absorption notwendig. Wenigstens ein Teil der absorbierten Lichtenergie wird hierbei in Form von potentieller Energie latent. — Es zeigt sich nun, daß ultraviolettes Licht von sehr großer Brechbarkeit ein Gas

1) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. 1899. IIa. Bd. 108, S. 1649.
2) Ibidem.
3) Annal. d. Physik. 1900. Bd. 308, S. 305.

[redacted]

zu ionisieren vermag; hierbei wird es absorbiert. Die Absorption ist um so stärker, je größer die bewirkte Ionisation ist. Doch ist nicht umgekehrt die Absorption mit einer entsprechend großen Ionisierung verbunden; denn ein Gasteilchen kann durch Lichtabsorption eine Vergrößerung der Schwingungsenergie der in ihm gebundenen Elektronen erfahren, ohne daß diese durch Ionisierung frei werden. Die Absorption von ultraviolettem Lichte in einem Gase und die dadurch bewirkte Ionisation ist proportional dem Druck.[1])

Die Tatsache, daß Luft (resp. Sauerstoff) beim Durchstrahlen mit ultraviolettem Licht ionisiert wird, brachte verschiedene Forscher auf die Vermutung, daß bei der in vielen Fällen durch Licht beschleunigten Oxydation an der Luft die Spaltung des Sauerstoffs in elektrisch geladene Atome (Ionen) eine Rolle spiele.[2])

Schönbein sprach die Idee aus, daß das Licht die oxydierende Tätigkeit des Sauerstoffs „anfache" und daß hierbei die gesteigerte „chemische Anziehung des unter Lichteinfluß erregten Sauerstoffs gegen den Wasserstoff des Wassers" eine Rolle spielen möge.[3]) Er nimmt an, daß der Sauerstoff im Lichte deshalb als Oxydationsmittel stärker aktiv sei, weil er in elektrischer Beziehung sich unterscheidet und durch die Lichtwirkung „viel negativer" werde als im Finstern. Es ist dies eine Annäherung zu der modernen Anschauung, daß Licht den Sauerstoff durch Ionisieren stärker aktiv mache.

Bredig und Pemsel aber fanden, daß die Geschwindigkeit der Oxydation von Natriumsulfit nicht beschleunigt wird, wenn die Luft unmittelbar vor ihrem Eintritt in die Natriumsulfitlösung durch ultraviolette oder Röntgenstrahlen ionisiert worden war; diese Beobachtungen sprechen gegen eine Aktivierung des Sauerstoffs für sich allein und auch gegen eine Annahme von besonders reaktionsfähigen Ionen in Gasen.[4]) Auch das Verhalten des insolierten Chlorgases, welches im allgemeinen hierdurch nicht merklich reaktionsfähiger wird (s. S. 35 und 114), spricht dagegen. Trotzdem ist es nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnis keineswegs ausgeschlossen, daß wenigstens der in unmittelbarer Berührung der oxydablen Substanz anhaftende (adsorbierte) Sauerstoff bei der Belichtung durch Ionisieren beschleunigte Oxydation herbeiführt.

---

1) J. Stark in Winkelmanns Handb. d. Physik. 2. Aufl. IV. Bd., 2. Hälfte, 1. Teil, S. 473.

2) Van't Hoff (Dammers Handb. d. anorgan. Chemie. 1902. Bd. IV, S. 121).

3) Schönbein, „Über den Einfluß des Sonnenlichtes auf die chemische Tätigkeit des Sauerstoffs. Der Ursprung der Wolkenelektrizität und des Gewitters". Basel 1850.

4) Dammers Handb. d. anorgan. Chemie. 1902. IV, S. 122. — Eders Jahrb. f. Phot. 1900. S. 541.

Eine bemerkenswerte Ansicht vertritt Knoblauch: Die Erhöhung der Oxydationsfähigkeit, welche Sauerstoff durch Belichtung erfährt und die auf denjenigen Sauerstoff beschränkt zu sein scheint, der an der Oberfläche fester oder flüssiger Körper adsorbiert ist, wird auf Ionisierung zurückgeführt. Wenn Oxydation bei der Belichtung eintritt, so werden nach O. Knoblauch negativ geladene freie Sauerstoffionen gebildet, und er vergleicht einen Körper, der sich im Lichte durch Luftsauerstoff oxydiert, gewissermaßen mit einer Sauerstoffelektrode. Dasselbe tritt auch bei Zerstreuung einer elektrostatischen Ladung ein, wenn ein Körper im Lichte durch den Sauerstoff der Luft oxydiert wird, wie dies z. B. bei den im Lichte oxydablen Sulfiden (Bleisulfid, Arsentrisulfid, Antimontrisulfid) oder lichtempfindlichen Farbstoffen usw. der Fall ist.[1])

Bei der tatsächlich von Lenard nachgewiesenen Umwandlung des gewöhnlichen Sauerstoffs in Ozon durch Bestrahlen mit ultraviolettem Licht scheinen elektrisch geladene Ionen eine Rolle zu spielen.

Sauerstoff geht nicht nur unter dem Einflusse der elektrischen Entladungen in Ozon über, sondern auch durch kurzwelliges (ultraviolettes) Licht.

Wird atmosphärische Luft von kurzwelligem (ultraviolettem) Licht durchstrahlt, so wird ihre elektrische Leitfähigkeit erhöht[2]) und es werden Nebelkerne und Ozon in ihr gebildet; diese Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon zufolge Einwirkung von Lichtstrahlen[3]) ist ganz beträchtlich (Lenard).[4])

In der mit Wasserdampf erfüllten Luft kann durch Kondensation Nebelbildung eintreten, z. B. durch Staubteilchen oder andere Kondensationskerne. Richarz hat den Nachweis erbracht, daß Röntgenstrahlen imstande sind, Kondensationskerne hervorzubringen; die gleiche Wirkung zeigen nach Lenard: Kathodenstrahlen, ultraviolettes Licht und die durch lichtelektrische Zerstreuung erzeugten Ionen (Lenard und Wolff). Diese Kondensationskerne dürften identisch sein mit den freien Gasionen. Diese nebelartige Kondensation von Dämpfen ist sogar eine sehr empfindliche Methode zum Nachweis von Ionen.[5])

Ionisierte feuchte Luft bildet, selbst wenn sie staubfrei ist, bei Expansion Nebel, indem die Ionen als Ansatzkerne bei der Kondensation des Wasserdampfes wirken. Dabei erfolgt die Kondensation leichter und früher an negativen, später an positiven Ionen. Herabfallende Nebeltüpfchen werden also eine räumliche Trennung der positiven und negativen Ionen bewirken, und infolgedessen wird das Auftreten freier Elektrizitätsmengen entgegengesetzten Zeichens die Folge sein (Geitel).[6])

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1899. Bd. 29, S. 536.

2) Die Ionisierung der Luft, an einem empfindlichen Zerstreuungselektroskop beobachtet, ist ein außerordentlich feines Reagens auf radioaktive Substanzen, das selbst spektralanalytische Reaktionen an Feinheit übertrifft.

3) Als Lichtquelle diente der zwischen Aluminiumelektroden überspringende Funken eines Ruhmkorffschen Induktoriums.

4) Annal. d. Physik. 1900. I, S. 486.

5) Gerdieu (Jahrb. f. Radioaktivität u. Elektronik. 1904. S. 28).

6) Ibid. S. 153.

[redacted]

Ozonisierung des Sauerstoffs und Ionisation desselben sind häufig Begleiterscheinungen.

Ozon bildet sich aus Sauerstoff bei Gegenwart von Gasionen, und umgekehrt sendet Ozon bei seiner Spaltung in gewöhnlichen Sauerstoff wieder Gasionen aus. Nehmen wir, den Anschauungen Schencks folgend,[1] an, daß Sauerstoff unter dem Einflusse elektrischer Störungen, bei welchem positive und negative Elektronen ($\overset{+}{E}$ und $\overset{-}{E}$) entstehen, in Ionen sich spaltet, so kann man diesen Vorgang versinnbildlichen durch:

$$\underset{\text{(gewöhnl. Sauerstoff)}}{O_2} + 2\overset{++}{E} + 2\overset{--}{E} = 2\,O\overset{++}{E} + 2\overset{--}{E}.$$

Die Bildung von Ozon gestaltet sich dann folgendermaßen:

$$2\,O_2 + 2\,O\overset{++}{E} + 2\overset{--}{E} \rightleftarrows 2\,(O_2 \cdot O\overset{++}{E} \cdot \overset{--}{E}) \rightleftarrows 2\,O_3.$$

Es werden also bei der ionisierten, in partieller Ozonbildung begriffenen Sauerstoffatmosphäre in irgend einem Gleichgewichtszustande stehende Mengen von Sauerstoff, Ozon und Gasionen vorhanden sein. Die meisten Prozesse sind von dem Auftreten von Gasionen begleitet, welches sich in diesem Falle durch Ozonbildung zu erkennen gibt. Hierher gehören auch die Oxydationsvorgänge, bei welchen anstatt Ozon das durchaus analoge Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird. Bei den durch Licht beschleunigten oder eingeleiteten Oxydationsvorgängen spielt die Aktivierung des Sauerstoffs, welche auf eine Ionisierung zurückzuführen sein dürfte, eine Rolle.[2] Bei Gegenwart von Wasser liefert der ozonisierte Sauerstoff dann Wasserstoffsuperoxyd, dessen Auftreten bei photochemischen Oxydationsvorgängen, bei Einwirkung von Luft, Licht und Feuchtigkeit auf viele oxydable Substanzen oft nachgewiesen wurde.

---

1) Physik.-chem. Zentralbl. 1904. S. 708.

2) Die Frage, ob der Sauerstoff bei der Oxydation und zwar speziell bei der Autoxydation in Form ganzer Moleküle oder erst nach seiner Spaltung in Atome anlagert oder ob das Wasser notwendig stets mitwirken muß, behandeln Engler und Weißberg in ihren „Kritischen Studien über die Vorgänge bei der Autoxydation". 1904.

NEUNZEHNTES KAPITEL.

EINFLUSS DES LICHTES AUF DIE HYDROLYSE.

Gewisse hydrolytische Dissoziationen (s. S. 82 Fußnote 2) werden durch den Einfluß des Lichtes begünstigt, wie folgendes Beispiel zeigt:

Eine wässerige Lösung von Ferrochlorid ($Fe Cl_2$) scheidet im Lichte (nicht im Dunkeln) das Oxychlorid $Fe Cl_3 \cdot 6 Fe_2 O_3 + 9 H_2O$ aus, welche Reaktion durch Hydrolyse zustande kommt.[1] Eine ferrochloridhaltige wässerige Lösung von Ferrichlorid ($Fe Cl_3$) bleibt dagegen im Dunkeln wie im Lichte klar.

Wässerige Lösungen von Chlorplatin, -gold und -zinn erleiden im Lichte eine Hydrolyse, wie F. Kohlrausch[2]) zeigte; es bildet sich wahrscheinlich in sehr verdünnten Platinchloridlösungen im Lichte unter dem Einflusse des Wassers Platinhydroxyd: $Pt(OH)_4$ nebst Salzsäure; analoge Vorgänge scheinen bei Chlorgold- und Chlorzinnlösungen einzutreten.

Auch organische Verbindungen können photochemische Hydrolyse erleiden:

Unter dem Einflusse des Lichtes erfährt Aceton bei Gegenwart von Wasser (unter Luftausschließung) eine hydrolytische Spaltung, indem sich Essigsäure und Methan bildet,[3]) nach der Gleichung

$$\underset{\text{Aceton}}{CH_3 \cdot CO \cdot CH_3} + H_2O = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3 \cdot COOH} + \underset{\text{Methan}}{CH_4}.$$

Die Erscheinungen der Hydrolyse durch Lichtwirkung scheinen ziemlich verbreitet zu sein, sind jedoch noch wenig studiert worden.

---

1) Roeser (Jour. Pharm. Chim. [6] 2, S. 250); v. Soden (Chem. Zentralbl. 1895. II, S. 858).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1900. Bd. 33, S. 257.

3) Ciamician und Silber (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1903. IV, S. 1583).

ZWANZIGSTES KAPITEL.

TENDENZ DER CHEMISCHEN LICHTWIRKUNGEN, DURCH REAKTIONSPRODUKTE MÖGLICHST GUTE ELEKTRISCHE LEITER ZU BILDEN.

Im allgemeinen haben nach Gibson[1]) die Wirkungen des Lichtes die Tendenz, bei molekularen Umlagerungen (Belichten von Selen, Phosphor, Schwefelquecksilber), sowie photochemischen Zersetzungen[2]) möglichst gute Leiter für elektrische Ströme zu bilden; jedoch gibt es Fälle, welche nicht dieser Regel zu folgen scheinen.[3])

Bei diesen Vorgängen muß man jedoch scharf zwei Gruppen trennen: 1. Bei manchen Stoffen (Selen, Tellur, Ruß) wird während des Belichtens der elektrische Leitwiderstand vermindert, jedoch stellt sich nach dem Aufhören der Belichtung der ursprüngliche höhere Leitwiderstand mehr oder weniger rasch von selbst wieder her. 2. Bei anderen Stoffen oder Reaktionsgemischen wird derselbe durch photochemische Zersetzung endgültig vermindert (z. B. bei Chlorwasser, Ferri- und Merkurichlorid usw.).

Die erste Gruppe von Lichtwirkungen führt zur Konstruktion der Selenphotometer usw. (s. XXII. Kapitel); über den Zusammenhang von Lichtwirkung und elektrischen Erscheinungen s. im Kapitel „Photoelektrische Erscheinungen" am Schlusse dieses Bandes.

Nach Cunningham soll bei Einwirkung von elektrischem Bogenlicht auf Salzlösungen sich eine sehr geringe Vermehrung der elektrischen Leitfähigkeit ergeben, während nach Kurt Regner ein solcher Einfluß des Lichtes oder der Röntgenstrahlen nicht stattfindet.[4])

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1897. Bd. 23, S. 349.

2) Ferri- und Merkurichlorid, welche beim Belichten mit organischen Substanzen Ferrochlorid und Salzsäure geben; Chlorwasser, ein schlechter Elektrizitätsleiter, gibt im Licht die gut leitende Salzsäure; schweflige Säure gibt Schwefelsäure und Schwefel; die elektrische Leitfähigkeit einer Silberhaloidschicht wird im Lichte erhöht; Bleioxyd gibt im Lichte unter Oxydation das besser leitende Mennige-, resp. Bleisuperoxyd usw.

3) W. Vaubel, Lehrb. d. theoret. Chemie. 1903. Bd. II, S. 555

4) Eders Jahrb. f. Phot. 1904. S. 337.

EINUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

ERKLÄRUNG PHOTOCHEMISCHER PROZESSE NACH DER UNDULATIONSTHEORIE UND NACH DER ELKTROMAGNETISCHEN LICHTTHEORIE.

Nach der Undulationstheorie des Lichtes nimmt man an, daß die photochemischen Zersetzungen dadurch herbeigeführt werden, daß die Energie der Schwingungen des Lichtäthers die einer synchronen Schwingung fähigen lichtempfindlichen Moleküle in Schwingungen versetzt, die, wenn sie stark genug sind, den Zerfall herbeiführen, d. h. sie leisten chemische Arbeit auf Kosten eines gewissen Betrages ihrer Energie, oder sie lösen chemische Prozesse aus (s. S. 42).

Nach neueren Anschauungen (elektromagnetische Lichttheorie, s. S. 10) werden die Lichtschwingungen durch elektrische Erschütterungen (Elektronenschwingungen) erzeugt; hiernach könnte die Belichtung die Übertragung elektrischer Ladungen begünstigen und es spielen hiernach Ionisierungserscheinungen eine Rolle bei den photochemischen Prozessen.[1] (Vergl. S. 86.)

Nernst bemerkt hierzu a. a. O.: „Daß chemische Gleichgewichte durch Belichtung eine Änderung erfahren müssen, folgt bereits daraus, daß die thermodynamischen Potentiale der Komponenten durch Belichtung geändert werden, wie am

---

1) Nernst, Theoretische Chemie. 4. Aufl. 1903. S. 731 und 734. — Helmholtz nimmt zur Erklärung der Absorption des Lichtes in materiellen Medien an, daß die Moleküle elektrische Polarität besitzen und daß die elektromagnetischen Lichtwellen durch ihre verschiedene Wirkung auf die beiden Pole eine Streckung oder Verkürzung der elektrischen Achse des Moleküls verursachen. Dabei kann es nun offenbar leicht zu einer Zerreißung des Zusammenhanges (der Bindung) kommen. — Von denselben Anschauungen ausgehend und unter der Annahme einer zeitweiligen Polarität der Moleküle erklärt Roloff die Lichtwirkung auf ein Molekül als eine Art elektromagnetischer Gleichgewichtsstörung und zwar in der Weise, daß die beiden Hälften des Moleküls in der Richtung der elektrischen Achse gegeneinander oszillieren. Ist diese Bewegung sehr heftig, so tritt Zerfall des Moleküls ein. Siehe Roloff (Zeitschr. f. physik. Chemie. 1898. Bd. 26, S. 337).

[redacted]

anschaulichsten aus der elektromagnetischen Lichttheorie folgt. Elektrisierung und Magnetisierung ändern die thermodynamischen Potentiale und die Wirkung der Belichtung ist nach obiger Theorie ja mit derjenigen schneller elektrischer (bezw. magnetischer) Wechselfelder identisch. Diese Wirkungen sind aber (wie schon aus der ungeheuren Kleinheit des Lichtdruckes folgt) viel zu minimal, um eine irgendwie merkliche Verschiebung des Gleichgewichts oder Beschleunigung einer Reaktionsgeschwindigkeit zu veranlassen. Schon hierdurch erscheint es ausgeschlossen, wie Luther wollte (Zeitschr. f. physik. Chemie. 1899. Bd. 30, S. 628), auf derartige Wirkungen die photochemischen Erscheinungen zurückzuführen, wogegen übrigens auch viele andere Erfahrungen sprechen. — Offenbar haben wir in den photochemischen Prozessen Resonanzerscheinungen zu erblicken, vermutlich ähnlich wie bei der optischen Absorption."

ZWEIUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

DURCH LICHT BEWIRKTE VERÄNDERUNG DES MOLEKULARZUSTANDES.

Man kennt viele Fälle, in welchen Elemente, wie Phosphor, Schwefel, Arsen, Sauerstoff, durch Licht, Wärme und Elektrizität in allotrope Modifikationen übergeführt werden. Hierher gehört z. B. die allgemein bekannte Tatsache, daß der gewöhnliche (in Schwefelkohlenstoff lösliche) Phosphor in anderen Modifikationen existiert, wovon der amorphe (in Schwefelkohlenstoff unlösliche) rote Phosphor die bekannteste ist. Ferner sind zu erwähnen die Allotropien des Schwefels, Arsens usw.

Dabei wird die Löslichkeit in dem durch Lichtwirkung entstehenden Produkt vermindert, Schmelz- resp. Siedepunkt erhöht und auch in thermochemischer Beziehung unterscheiden sich die allotropen Modifikationen, indem sie verschiedenen Energieinhalt besitzen.

Wir wollen zunächst die Beeinflussung des Entstehens allotroper Modifikationen durch Licht schildern.

Phosphor.

Die gelbe A-Modifikation des Phosphors hat den Schmelzpunkt 44,4° und die spezifische Wärme 0,1887. Sie ist in Schwefelkohlenstoff löslich und geht bei Belichtung unter Freiwerden von 4400 cal. (Giran)[1]) in die rote Form über. Diese letztere schmilzt nicht bei Rotglut, hat die spezifische Wärme 0,1698 und ist in Schwefelkohlenstoff unlöslich. (Nach einer Angabe von Pedler[2]) soll sie nicht wirklich amorph sein, sondern aus rot durchscheinenden mikroskopischen Platten bestehen und auf polarisiertes Licht einwirken.)

Der gelbe Phosphor verwandelt sich unter dem Einflusse des Sonnenlichtes in die rote Modifikation (Böckmann 1800, Parrot 1800, Seebeck 1813), sowohl unter Wasser, Alkohol, Äther, als im Vakuum, im Wasserstoff- oder Stickgas (A. Vogel 1813), oder Olivenöl, Terpentinöl, Steinöl (Brugnatelli); die Umwandlung in roten amorphen

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1904. Bd. 50, S. 489.

2) Pedler (Chem. Soc. Journ. 1890. S. 509).

Phosphor findet auch bei Abwesenheit von Feuchtigkeit, selbst im zerstreuten Lichte und bei einer Temperatur von — 14° statt; dabei ist es gleichgültig, ob der Phosphor sich im Vakuum, in Luft oder indifferenten Gasen befindet; jedoch bewirkt Wärme (250° C.) in derselben Art, aber noch rascher als Licht die Umwandlung des gewöhnlichen Phosphors in roten Phosphor (Schrötter). Es wirken besonders die stärker brechbaren (blauen und violetten) Strahlen des Spektrums (Draper). In ähnlicher Weise wirkt das Licht auf den in Schwefelkohlenstoff gelösten Phosphor; während der Aktion werden die Strahlen von *H* bis ins Ultraviolett absorbiert (Lallemand).[1] — Diese Lichtreaktion ist eine exotherme (s. S. 61); das entstehende Produkt (roter Phosphor) besitzt eine größere elektrische Leitfähigkeit als der gelbe Phosphor und geringere Löslichkeit.

Es soll hierbei nicht näher darauf eingegangen werden, ob bei dieser Umwandlung von weißen in roten Phosphor Polymerie[2]) oder chemische Isomerie[3]) anzunehmen ist.

Schwefel.

Der monokline Schwefel (Form A) schmilzt bei 120° und ist in Schwefelkohlenstoff löslich. Er geht beim Belichten unter Freiwerden von 2300 cal. in die amorphe B-Form über. Diese ist unlöslich, unschmelzbar und wird beim Erhitzen in die A-Form zurückverwandelt.

Der monokline Schwefel, der bei 130° geschmolzen ist, bedeckt sich in der Sonne an der Oberfläche mit in Schwefelkohlenstoff unlöslichem amorphen Schwefel, nicht aber im Dunkeln;[4]) dagegen erleidet fester Schwefel im Sonnenlichte keine Veränderung (Berthelot).[5]) — Gewöhnlicher kristallinischer Schwefel zeigt beim Belichten eine Vermehrung der elektrischen Leitfähigkeit, jedoch in viel kleinerem Maße als Selen (Monkmann).[6])

Eine konzentrierte Lösung von rhombischem Schwefel in Schwefelkohlenstoff in einer zugeschmolzenen Röhre der Wirkung der konzen-

---

1) Fortschr. d. Physik. 1870. S. 400.

2) Schenk (Zeitschr. f. physik. Chemie. 1904. Nr. 5, S. 631).

3) Wegscheider-Kaufler, Schaum, Ostwald (Dammers Handbuch d. anorgan. Chemie. 1902. Bd. 4, S. 316).

4) Im Dunklen entsteht erst bei zirka 170° C. in dem geschmolzenen Schwefel eine größere Menge von in Schwefelkohlenstoff unlöslichem Schwefel (Berthelot). — Genaue Untersuchungen über die flüssigen Aggregatzustände des Schwefels s. Holmes und Hall (Zeitschr. f. physik. Chemie. 1901. Bd. 52, S. 602).

5) Compt. rend. Bd. 70, S. 941.

6) Proceed. Royal Soc. 1889. Bd. 46, S. 136; Phot. Archiv. 1889. S. 379.

trierten Sonnenstrahlen ausgesetzt, scheidet unlöslichen Schwefel in rasch zunehmender Menge ab; das austretende Licht ist aller Strahlen über *G* hinaus beraubt (Lallemand,[1]) Berthelot).[2])

Selen.

Das Selen kommt in mehreren allotropen Modifikationen vor. Wird es aus seleniger Säure durch schwefelige Säure niedergeschlagen, so bildet es ein rotes amorphes Pulver, das in Schwefelkohlenstoff löslich ist und daraus in dunkelroten Kristallen, welche die Elektrizität nicht leiten, auskristallisiert. Sowohl die rote Modifikation, als auch die Kristalle verwandeln sich, wenn sie eine Zeitlang auf 210° C. gehalten werden, in eine schwarze kristallinische Modifikation, die in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist und, wenn sie dem Lichte ausgesetzt wird, die Elektrizität leitet.

Die amorphe rote Form A des Selens schmilzt bei 125—130°, hat die spezifische Wärme 0,0953 und geht beim Belichten unter Freiwerden von 5300 cal. (C. Fabre)[3]) oder nach Petersen[4]) von 1400 cal.) in die kristallinische Form B über. Aus Lösungen wird rotes Selen gefällt, was andeutet, daß in der Lösung die Form A und nicht B vorhanden ist. Die Form B schmilzt bei 217° und hat die spezifische Wärme 0,0840. Beim Erhitzen geht sie in die Form A zurück.

Kolloidales in Wasser lösliches Selen wird von selbst allmählich in Wasser unlöslich und scheidet einen Niederschlag aus, und zwar im Lichte schneller als im Dunkeln (Schulze).[5])

Bereits Hittorf (1852) hatte beobachtet, daß das Sonnenlicht bei dem Übergang des glasigen Selens in das „metallische" (d. i. das Elektrizität leitende) Selen von großem Einflusse ist.

Der elektrische Leitwiderstand des kristallinischen Selens wird durch Lichtwirkung stark vermindert und zwar nur während der Dauer der Belichtung, während nach dem Aufhören der Belichtung der Leitwiderstand wieder steigt. May fand 1872 zuerst die erwähnte Eigentümlichkeit des Selens, im Lichte eine bedeutende Leitungsfähigkeit für Elektrizität anzunehmen. Siemens[6]) zeigte, daß dünne Scheibchen Selen, auf 200° erhitzt, und alsdann abgekühlt,

---

1) Fortschr. d. Physik. 1870. S. 400.

2) Compt. rend. 70. S. 941.

3) Fabre (Annal. chim. physik. [6], 10, S. 472).

4) Petersen (Zeitschr. f. physik. Chemie. 1891. Bd. 8, S. 620).

5) Dammers Handb. d. anorgan. Chemie. Bd. 1, S. 675.

6) Poggend. Annal. d. Physik. Bd. 156, S. 334 und Bd. 159, S. 117.—Siemens wies auch nach, daß hierbei die Lichtstrahlen wirken und nicht bloße Wärmewirkung vorliegt. — Über die Geschichte der Wirkung des Lichtes auf Selen siehe R. Ed. Liesegang, Beiträge zum Problem des elektrischen Fernsehens. Düsseldorf 1891 und 2. Aufl. 1899.

eine außerordentliche Lichtempfindlichkeit besäßen.[1] Es hängt die Größe der Lichtempfindlichkeit der Selenscheiben (Selenzellen) in hohem Grade von einer bestimmten Behandlung des Selens ab.[2]

Unter günstigen Voraussetzungen leitet das Selen, wenn es beleuchtet ist, ungefähr 4- bis 10mal, ja sogar 50mal besser, als wenn es sich im Dunklen befindet.[3] Um den großen Leitungswiderstand des Selens und damit die Schwierigkeit des Experimentierens mit demselben herabzusetzen, vergrößert man den Leitungsquerschnitt. Dies führt zur Konstruktion der Selenzellen, bei welchen zwei kleine flache Drahtspiralen mit geschmolzenem Selen gefüllt werden.

Zur Herstellung von Selenzellen geben Werner Siemens (1875), Bell (1880), Weinhold (1880), Minchin (1901) und andere Anleitungen.[4] Meistens wird das 1882 von Shelford-Bidwell angegebene System benutzt (Fig. 4); hierbei werden auf ein 3 × 6 cm großes Schiefertäfelchen zwei dünne Metalldrähte in Form einer doppelgängigen Schraube im Abstande von ca. 1 mm voneinander aufgewickelt, dann Selen in dünner Schicht aufgetragen und in lichtempfindlichen Zustand versetzt; die Enden der Drähte sind in Löchern an den Enden

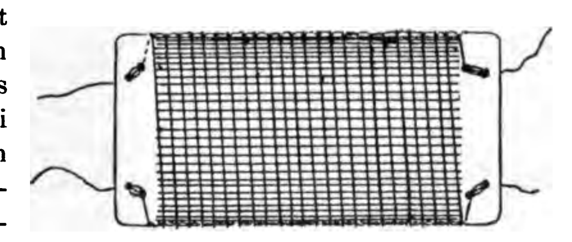


Fig. 4. Selenzelle.

1) Näheres hierüber s. E. Ruhmer, „Das Selen" 1902 (mit besonderer Berücksichtigung der drahtlosen Telephonie). — A. Knothe bringt ein Verfahren, Selen in einen Elektrizitätsleiter zu verwandeln („Zentralheizung für Optik und Mechanik"; „Elektrotechn. Rundschau" 1903/04, S. 23). Knothe stellt eine Selenzelle durch Sublimieren und nachheriges „Anräuchern" her, wodurch das Selen eine rote Farbe erhält (d. h. an der Oberfläche in eine andere Modifikation übergeht). Auch stellt er fest, daß Selennadeln verschiedener Farbe sich verschieden gegen den elektrischen Strom verhalten („Phys.-chem. Zentralbl." 1904. Bd. 1, S. 168). — Eine ausführliche Literaturübersicht über die allotropen Modifikationen des Selens s. Saunders (Chem. Zentralbl. 1900. II, S. 807).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 8, S. 612.

3) So kann z. B. eine Selenzelle im ausgeruhten Dunkelzustande einen Leitungswiderstand bis zu 50000 Ohm besitzen, während bei intensiver Bestrahlung mit einer 25kerzigen Glühlampe ihr Widerstand auf 1000 Ohm herabsinkt. Die Selenzellen dürfen weder mit allzustarkem elektrischen Strom belastet werden, noch dürfen sie allzusehr erwärmt werden.

4) Eine übersichtliche Darstellung hierüber ist in E. Ruhmers „Das Selen und seine Bedeutung für die Elektrotechnik, mit besonderer Berücksichtigung der drahtlosen Telephonie" 1902, enthalten, sowie auch in R. Ed. Liesegang, Beiträge zum Problem des elektrischen Fernsehens. Düsseldorf, 2. Aufl., 1899. — Amaduzzi, Il Selenio (Bologna, Zanichelli, 1904).

der Täfelchen befestigt und zu zwei Poldrähten, den positiven und negativen Polen einer galvanischen Batterie geführt.[1]) Ruhmer (a. a. O.) stellt nach einem ähnlichen Prinzip Selenzellen her, welche beim Belichten sogar auf $^1/_{80}$ ihres Dunkelwiderstandes herabgehen. Für experimentelle Zwecke wird die Selenzelle in ein Kästchen mit Klappdeckel und Stativ gebracht, mit den Klemmschrauben für elektrische Leitungsdrähte (Fig. 5).

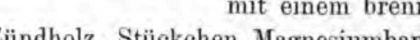



Fig. 5. Selenzelle.

Sehr geeignet zu Vorlesungsexperimenten ist der Signalapparat für Selenlichtwirkung von Clausen und von Bronk (Fig. 6). Derselbe besteht aus der Selenzelle, einem polarisierten Relais von hoher Empfindlichkeit, einer elektrischen Klingel nebst Ausschaltern und zwei galvanischen Elementen. Wird das Instrument in den Stromkreis einer Batterie von 12 bis 16 Volt geschaltet, so ertönt die Glocke bei einer Belichtung der Selenzelle, z. B. mit einem brennenden Zündholz, Stückchen Magnesiumband usw.

Die elektrische Leitfähigkeit des Selens ist von der Intensität der Beleuchtung abhängig. Nach E. Hopius soll die Zunahme der Leitfähigkeit des Selens der Kubikwurzel der Lichtintensität direkt proportional sein.[2])

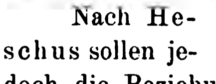
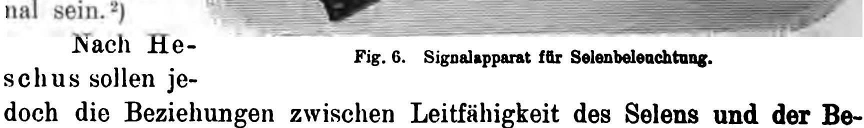



Fig. 6. Signalapparat für Selenbeleuchtung.

Nach Heschus sollen jedoch die Beziehungen zwischen Leitfähigkeit des Selens und der Belichtung keineswegs einer so einfachen Gesetzmäßigkeit folgen[3]) und

1) Derartige Apparate werden von Clausen und v. Bronk in Berlin SO. 26, Reichenbergerstraße 36, angefertigt.

2) Chem. Zentralbl. 1904. Bd. 1, Nr. 9, S. 631.

3) Ibid. 1904. Bd. 1, S. 631.

[redacted]

auch Ruhmer (a. a. O.) fand, daß man Selenzellen herstellen kann, auf die schwache Beleuchtung sehr gering, grelles Licht sehr kräftig wirkt, während andere Zellen sich gerade umgekehrt verhalten; dies hängt von der Modifikation und Darstellungsweise des Selens ab.

Es ist bemerkenswert, daß der photoelektrische Effekt des Lichtes auf Selen sogar bei sehr großer Kälte (Temperatur der siedenden Luft) nicht verschwindet (A. Pochettino).[1]

G. Berndt zeigte, daß es sich bei dieser Widerstandsabnahme des Selens beim Belichten um molekulare Veränderungen zweier hypothetischer Selenmodifikationen handle,[2] nicht aber um elektrochemische Zersetzungsvorgänge von den vielleicht in den Selenzellen in kleinen Mengen vorhandenen oder zufällig entstandenen Selenverbindungen.

Bidwell versuchte die bekannte Eigenschaft des Selens, den elektrischen Strom beim Aussetzen ans Licht besser zu leiten, darauf zurückzuführen, daß er nicht metallisch, sondern elektrolytisch geleitet werde, indem Selenide hierbei mitwirken. Selenide entstehen durch Berührung von Selen mit den Elektroden unter Einwirkung des Lichtes. Bestreicht man Kupferblech mit rotem Selen, so hält es sich im Dunkeln unverändert; belichtet man es aber unter einem Negativ, so erhält man einen photographischen Abdruck. Durch Selenidbildung wird das Kupfer an den belichteten Stellen angegriffen; entfernt man den Überzug nachträglich, so erhält man eine geätzte Platte.[3] Nach Berndt aber ist auch Selen auf Kohle aufgetragen lichtempfindlich.

Die Selenzellen weisen eine gewisse Trägheit auf, indem ihr Widerstand beim grellen Beleuchten nicht plötzlich sinkt, sondern allmählich abnimmt, bis er (nach mehreren Minuten) konstant wird; beim Verdunkeln dauert es noch längere Zeit (mehrere Stunden), bis der ursprüngliche Dunkelwiderstand sich einstellt.[4]

Die Hauptwirkung des Sonnenspektrums liegt nach Sale[5] im Rot, nach Adams im Grüngelb, während blaues, violettes und ultraviolettes Licht fast gar nicht wirken. Im allgemeinen reagieren also die Selenzellen besonders stark auf das Licht größerer Wellenlänge (Rot, Gelb bis Gelbgrün), während Grün, Blau, Violett und Ultraviolett fast gar nicht die Leitfähigkeit des Selens erhöhen;[6] jedoch scheinen Formen des Selens zu existieren, welche auch für kurzwelliges Licht

1) R. Accad. dei Lincei, Roma 1902. Bd. II. I, S. 286; Jahrb. f. Phot. 1903. S. 427.

2) Physik. Zeitschr. 1904. S. 121.

3) Philosoph. Magazin. 1897; Jahrb. f. Phot. 1898. S. 374.

4) Physik. Zeitschr. Bd. 3, S. 468.

5) Ruhmer, Das Selen. 1902. S. 55. — Ferner s. Marc (Zeitschr. f. anorgan. Chemie. 1903. Bd. 37, S. 459).

6) Annal. d. Physik. Bd. 150, S. 333.

empfindlich sind. [Sale (1873), Adams (1875), Obach (1880), Mercadier (1881), Ruhmer (1902).]

Rob. Marc[1]) fand, daß das elektrische Verhalten des Selens gegen das farbige Licht von der Temperatur abhängt, welche die relative Empfindlichkeit für die einzelnen Farben verschiebt. Auch vorhergehende Belichtung mit weißem Lichte ändert die Empfindlichkeit für rotes Licht.

Seit dem Bekanntwerden der Eigenschaft des Selens, seinen elektrischen Widerstand bei Beleuchtung zu vermindern, hat dasselbe vielseitige Anwendung in der Elektrotechnik gefunden, und zwar zunächst in der Photometrie,[2]) in welcher sich das Selen nicht immer gut bewährte, weil die lichtempfindlichen Selenplatten nicht konstant sind, sondern ihre Lichtempfindlichkeit mit der Zeit mehr oder weniger verlieren; dann zur Lichttelephonie (Photophon von Bell), telegraphischen Übertragung von Schriftzeichen, für elektrische Fernseher, für automatische Laternanzünder, Telephonie ohne Draht usw.; wir verweisen über diese Gegenstände auf Ruhmer: „Das Selen und seine Bedeutung in der Elektrotechnik." 1902.

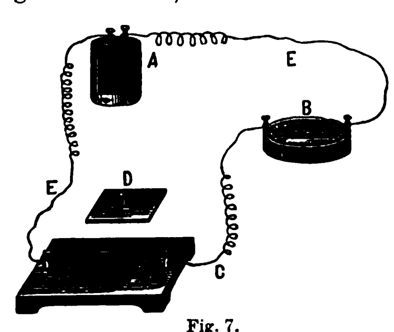


Fig. 7.
Schema eines elektrischen Selenphotometers.

Das Prinzip der elektrischen Selenphotometer ist in Fig. 7 deutlich gemacht. Die Selenzelle wird in eine Holzbüchse *C* eingeschlossen. Dieser „Rezeptor" wird mit einem Galvanometer *B* in die Leitung *E* eines elektrischen Stromes eingeschaltet; *D* ist der Deckel der Büchse, welcher bei der Belichtung entfernt wird; *A* die Elektrizitätsquelle.

Solange der Rezeptor im Dunkeln bleibt, zeigt es sich, daß das Selen dem Durchgange des Stromes einen bedeutenden Widerstand entgegenstellt, ohne daß jedoch die Leitungsfähigkeit = 0 wäre; dem Lichte ausgesetzt jedoch steigert sich die Leitungsfähigkeit mit zunehmender Intensität des Strahlenbündels, welches man auf den Apparat wirken läßt.

Schaltet man in den elektrischen Strom statt des Galvanometers ein Telephon ein, so ertönt dieses, wenn man die Selenplatte *D* (Fig. 8)

---

1) Zeitschr. f. anorgan. Chemie. 1903. Bd. 37, S. 459; Chem. Zentralbl. 1904. Bd. 1, S. 144; Jahrb. f. Phot. 1904. S. 335.

2) Rolls empfahl (1875) das Selen zu Photometern zu verwenden und fast gleichzeitig auch W. Siemens, später insbesondere Ruhmer.

sehr rasch hintereinander intermittierend mittels der Lichtquelle *A* (Fig. 8) belichtet (z. B. durch die rotierende Scheibe *C*, an deren Umkreis Löcher geschnitten sind). Durch die intermittierende Be-

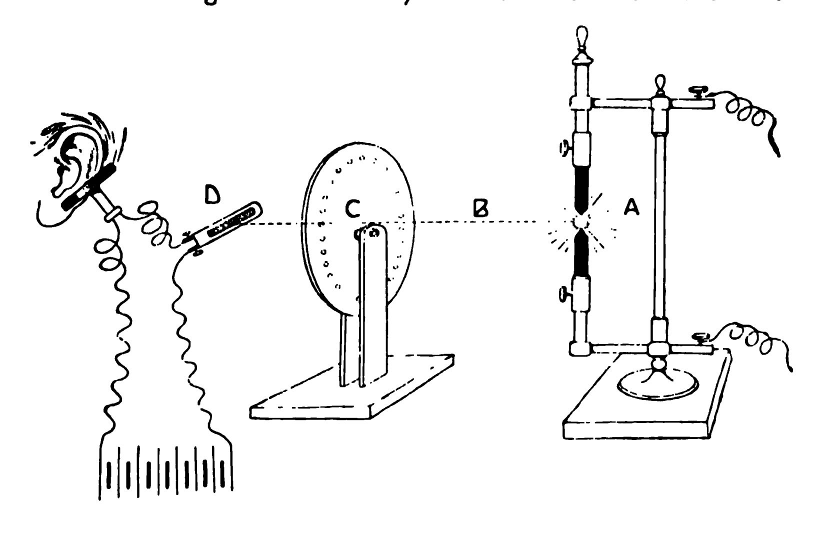


Fig. 8. Photophonisches Rad.

lichtung kommt die Lamelle des Telephons ins Vibrieren und verursacht einen im Telephon deutlich hörbaren Ton, dessen Schwingungszahl der Anzahl der Unterbrechungen der Lichtquelle in der Sekunde entspricht.

Das Clausen-Bronksche photophonische Rad (Fig. 9) ermöglicht eine intermittierende Beleuchtung von Selenzellen bis über 2000 mal pro Sekunde. Zu diesem Zwecke wird der Apparat in geeigneter Weise zwischen einer Lichtquelle und einer Selenzelle, die mit einer Batterie und einem Telephon hintereinander geschaltet ist, aufgestellt. Wird dann vermittelst der Kurbel die mit Öffnungen am Rande versehene Scheibe in Rotation versetzt, so läßt sich die Anzahl der Selenbelichtungen pro Sekunde an der Tonhöhe im Telephon abhören. Zur Erläuterung der Vorgänge bei der Lichttelephonie und des Photophons ist dieser Apparat sehr geeignet.



Fig. 9. Photophonisches Rad.

Das von Bell 1878 hergestellte Photophon besitzt folgende Einrichtung. In den Kreis einer galvanischen Batterie ist ein Telephon und eine dünne Platte aus kristallinischem Selen eingeschaltet. Wird nun das Selen durch Licht bald erleuchtet, bald verdunkelt, so ändert sich ebenso oft der galvanische Widerstand des Selens als die Beleuchtung wechselt und man hört dem entsprechend im Telephon einen Ton, dessen Schwingungszahl gleich ist der Anzahl der Belichtungen in der Sekunde. Es genügen zu der Belichtung ein Bündel paralleler Sonnenstrahlen oder Strahlen eines elektrischen Bogenlichtes, welches von einem dünnen versilberten Glasspiegel zurückgeworfen wird. Derselbe kann bis 250 m und darüber von der Selenplatte entfernt sein. Spricht man von der Rückseite gegen einen derartigen sehr dünnen Spiegel, so biegt sich derselbe abwechselnd, so daß er bald konvex, bald eben, bald konkav ist. Dem entsprechend zerstreuen sich die von ihm zurückgeworfenen Lichtstrahlen bald auf eine größere, bald auf eine kleinere Fläche. Die Beleuchtungsintensität am Selen ändert sich damit gleichfalls periodisch und man hört im Telephon einen Ton.[1])

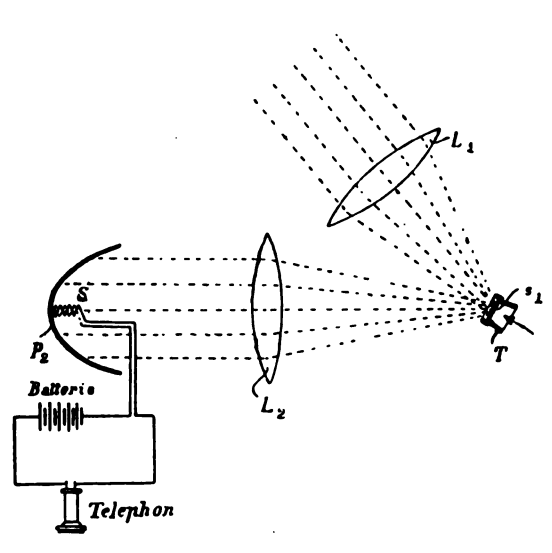


Fig. 10. Bells Photophon.

Beim ursprünglichen Bellschen Photophon (s. Fig. 10) fällt das Licht der Sonne oder irgend einer anderen Lichtquelle durch die Linse L_1 auf das Spiegelchen s_1, welches auf einer im Schalltrichter T angebrachten Membran aus Glimmer oder Glas befestigt ist. Durch die in den Schalltrichter T hinein gesprochenen Worte gerät die Membran in Schwingungen, die sich durch das Spiegelchen den auf dieses fallenden und von ihm reflektierten Lichtstrahlen mitteilen. Diese reflektierten Strahlen werden durch die Linse L_2 in den Parabolspiegel P_2 des Aufnahmeapparates geworfen, in dessen Brennpunkt sich eine Selenzelle S befindet, die mit einem Telephon und seiner Batterie in einen Stromkreis geschaltet ist. Es müssen also die Oszillationen des durch die Schallwellen, vermittelst der Spiegelmembran, beeinflußten Strahlenbündels entsprechende Schwankungen des elektrischen Widerstandes der Selenzelle und damit des das Telephon

1) Jahresber. f. Chemie. 1880. S. 194.

erregenden Stromes zur Folge haben: die in den Schalltrichter hinein gesprochenen Laute gibt das Telephon wieder.

Die Anwendbarkeit des beschriebenen Apparates war naturgemäß auf geringe Entfernungen beschränkt, und lange Zeit kam die Lichttelephonie über das Stadium einer interessanten Spielerei nicht hinaus. In den letzten Jahren aber haben besonders Professor Simon in Göttingen und E. Ruhmer in Berlin die Versuche mit dem Bellschen Photophon wieder aufgenommen, und die Resultate dieser Versuche, die mit verbesserten Apparaten schon auf Entfernungen bis über 20 km ausgedehnt wurden, berechtigen zu der Hoffnung, daß die praktische Brauchbarkeit der Lichttelephonie derjenigen der Funkentelegraphie bald nichts mehr nachgeben wird.

Nach Mitteilungen der Siemens-Schuckert-Werke sei die Anordnung des Photophons in seiner jetzigen Gestalt an Hand der schematischen Darstellung (Fig. 11)

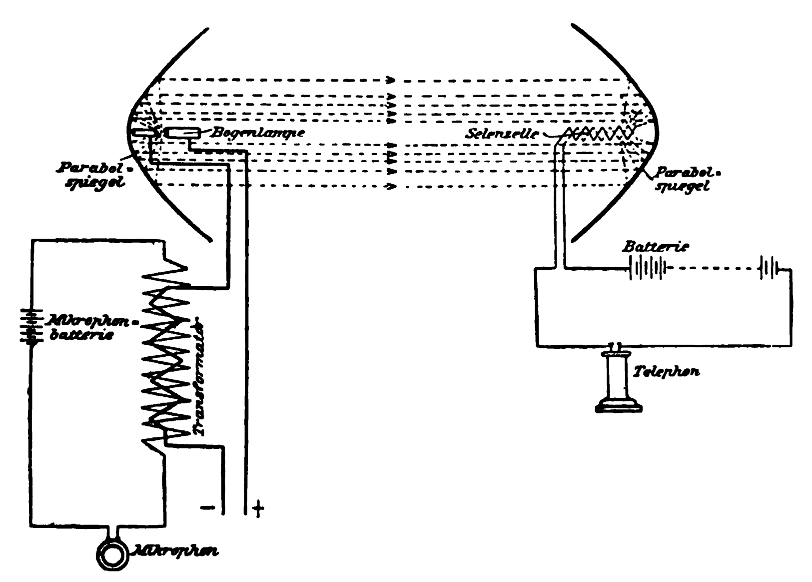


Fig. 11. Verbessertes Photophon.

beschrieben.[1]) Die Sendestation besitzt ein empfindliches Kohlenkörner-Mikrophon, welches mit seiner Batterie und der sekundären Spule eines Transformators in einen Stromkreis geschaltet ist. Die primäre Spule des Transformators bildet mit einer Bogenlampe und ihrer Stromquelle einen zweiten Stromkreis. Wird nun in das Mikrophon hinein gesprochen, so werden darin die Schallwellen in elektrische Wellen, Stromschwankungen im Mikrophon-Stromkreise umgesetzt. Vermöge der Transformatorwirkung beeinflussen aber diese Stromschwankungen auch den Bogenlampenstromkreis, und zwar so, daß, genau den Intervallen der Schallwellen entsprechend, Schwankungen der Stromstärke der Lampe und damit Temperaturschwankungen des Flammenbogens auftreten, die neben einer akustischen Wirkung, dem sogenannten „Sprechen“ der Bogenlampe, naturgemäß auch Schwankungen der Lichtintensität der Bogenlampe zur

1) Wir folgen der Beschreibung von O. Bechstein im „Prometheus“. 1905. S. 713.

Folge haben. Diese genau den Schwingungen der Mikrophonmembran entsprechenden Schwankungen des Lichtes werden durch den Parabolscheinwerfer der Bogenlampe nach der Empfangsstation geworfen.

Der Parabolspiegel dieser Station trägt in seinem Brennpunkte eine sehr empfindliche, zylinderförmige Selenzelle, die in eine luftleere Glasbirne eingeschlossen ist. Die parallel auf den Spiegel treffenden Lichtstrahlen werden also auf die Selenzelle konzentriert. Diese ist mit einem Telephon und seiner sehr kräftigen Batterie zu einem Stromkreis geschaltet. Infolge der Schwankungen des von der Sendestation kommenden, den Spiegel und die Selenzelle treffenden Lichtes wechselt der elektrische Widerstand des Selens, es entstehen Schwankungen des durch das Telephon fließenden Stromes, so daß die Telephonmembran die gleichen Schwingungen ausführt wie die Mikrophonmembran der Sendestation, die dort gesprochenen Worte also wiedergibt.

Das Verfahren gestattet außer der Übertragung von Worten auch die Übermittelung der telegraphischen Morsezeichen. Zu diesem Zwecke wird über die Gleichstromleitung der Bogenlampe an der Sendestation ein durch einen mechanischen Unterbrecher vielfach unterbrochener Gleichstrom gelagert, der durch einen gewöhnlichen Morsetaster entsprechend den Morsezeichen geöffnet und geschlossen werden kann. Auf diese Weise wird bei jedesmaligem Schließen des Tasters durch den unterbrochenen Strom der Lampenstrom beeinflußt, die Lichtintensität der Lampe verändert, und dadurch werden die den Morsezeichen entsprechenden willkürlichen Lichtschwankungen der Empfangsstation übermittelt, wo sie durch Vermittelung der Selenzelle im Telephon als unterbrochener, summender Ton vernehmbar werden. Die längeren und kürzeren Töne bezw. Unterbrechungen werden, wie bei der gewöhnlichen Telegraphie das Klopfen des Tasters, als Morsezeichen abgehört.

Durch möglichst schnellen Wechsel der Lichtschwankungen in der Sendestation wird bei dieser Art zu telegraphieren eine unbedingte Geheimhaltung der übermittelten Telegramme gesichert, da, unbeschadet der sicheren Übertragung, die Lichtwechsel so schnell aufeinander folgen können, daß das Auge, welches bis zu 10 Wechsel in der Sekunde noch wahrnimmt, einen stetigen Lichtstrahl zu sehen glaubt. Das ist ein ganz bedeutender Vorzug der Lichttelegraphie gegenüber der Funkentelegraphie, bei der man bekanntlich noch kein Mittel gefunden hat, um das Abfangen von Telegrammen sicher zu verhüten.

Da bei der Lichttelegraphie im Gegensatz zur Lichttelephonie nur ein Ton mit längeren oder kürzeren Unterbrechungen zu hören ist, so daß alle durch die große Verschiedenheit der Laute unserer Sprache leicht entstehenden Undeutlichkeiten nicht in Betracht kommen, so kann man mit größeren Entfernungen rechnen und auch bei trübem Wetter telegraphieren, während die Übertragung der Sprache bei schlechtem Wetter sehr schwierig und schließlich unmöglich wird, obwohl die zur Anwendung kommende Selenzelle durch E. Ruhmer so empfindlich gestaltet worden ist, daß schon geringe Lichtstärken zur Betätigung des Photophons genügen. Bei hellem Wetter kommen für die Bogenlampe Stromstärken von 2 bis 4 Ampère zur Anwendung, während sie bei trübem Wetter bis zu 10 Ampère gesteigert werden müssen. Der durch die Selenzelle der Empfangsstation fließende Strom schwankt zwischen 20 bis 30 Milliampère.

Man hofft mit Hilfe der Lichttelephonie bald Verständigungen über 100 km erzielen zu können. Für Kriegs- und Handelsmarine wird die Lichttelephonie die Funkentelegraphie wohl nicht ganz verdrängen, aber in vielen Fällen, insbesondere der geringen Kosten wegen, ersetzen können, um so mehr, da die Scheinwerfer der Schiffe mit Vorteil benutzt werden können. (O. Bechstein.)

[redacted]

Als Beispiel der neueren Apparate für Lichttelephonie sei hier der Ruhmersche Apparat für Lichttelephonie eingehender geschildert.[1]) Man benutzt das Prinzip der „sprechenden Bogenlampe“, welches Simon 1898 entdeckt hatte. Simon hatte beobachtet, daß der Lichtbogen einer Gleichstrombogenlampe mit einem intensiven knatternden Geräusch tönt, falls sich in der Nähe und parallel mit der Bogenlampenleitung eine zweite, von schwachen intermittierenden Strömen durchflossene Leitung befindet. Solche intermittierende Ströme entstehen in einer Telephonleitung und so kommt das überraschende Ergebnis zustande, daß der elektrische Flammenbogen Pfeifen, Singen, Musizieren ganz deutlich überträgt und sogar die in das Mikrophon hineingesprochenen Worte wiedergibt.

Eine derartige sprechende Bogenlampe schwankt entsprechend dem intermittierenden Strome und sendet intermittierende, oder besser gesagt, oszillierend stärker und schwächer werdende Lichtstrahlung aus, welche den Stromschwingungen des Mikrophons entsprechend oszillieren. Beim Ruhmerschen Apparat für Lichttelephonie besteht der Sendeapparat aus einem Schuckertschen Bühnenreflektor mit einem Neusilberparabolspiegel von 32 cm Durchmesser, der sich nach jeder Richtung hin leicht verstellen läßt. Die Lampe des Scheinwerfers wird in bekannter Weise durch Überlagerung von Mikrophonstromschwankungen über den Speisestrom des Flammenbogens zum Lichtsprechen gebracht. Nachdem der Scheinwerfer in Tätigkeit gesetzt und das parallele Lichtbündel zur Empfangsstation gerichtet ist, braucht nur das Mikrophon eingeschaltet und in gewöhnlicher Weise in dasselbe gesprochen zu werden.



Fig. 12. Empfangsapparat.

Der Empfangsapparat (Fig. 12) besteht aus einem Parabolspiegel von etwa 45 cm Durchmesser. In der Brennlinie des Spiegels befindet sich eine Ruhmersche zylinderförmige Selenzelle, welche zum Schutz gegen Verletzung in eine evakuierte Glasröhre (Fig. 13) eingeschlossen ist.

---

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1903. S. 217.

Am Apparat befinden sich zwei hochempfindliche Telephone besonderer Konstruktion. Zur Inbetriebsetzung brauchen nur die beiden am Apparat befindlichen Anschlußklemmen mit den entsprechenden Polen der Betriebsbatterie (etwa 20—40 Volt) verbunden zu werden. Mit Hilfe dieser Apparate gelang es Ruhmer, eine sichere Verständigung bis auf 3 km herbeizuführen.

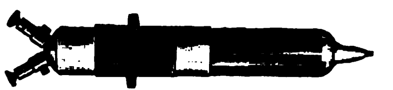


Fig. 13. Selenzelle.

Die eigentümliche Erscheinung des von Prof. Dr. Simon zuerst beobachteten „sprechenden Flammenbogens" beruht darauf, daß die verhältnismäßig geringen Intensitätsänderungen des elektrischen Stromes, welche man mit Hilfe eines Mikrophons durch die menschliche Stimme erzeugen kann, imstande sind, durch induktive Übertragung auf einen Bogenlichtstromkreis in demselben entsprechende Veränderungen hervorzurufen, die den außerordentlich empfindlichen

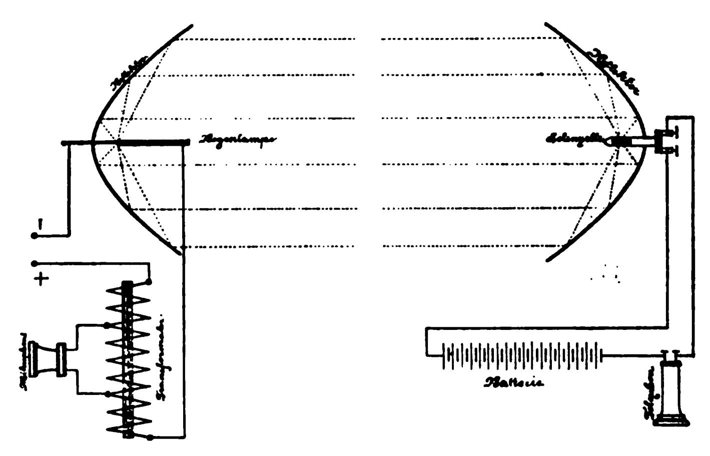


Fig. 14. Schaltungsschema für die sprechende Bogenlichtflamme.

Flammenbogen zur Wiedergabe des in das Mikrophon hineingesprochenen Wortes bringen. Der Flammenbogen vertritt also bei diesen Versuchen in gewisser Beziehung die Stelle eines Telephons, nur daß die Membrane hierbei durch den weit beweglicheren Lichtbogen ersetzt ist.

In der Hauptsache sind es drei Apparate, welche in Verbindung mit einer Gleichstromlichtanlage für die Vorführung des „sprechenden Flammenbogens" erforderlich sind: das Mikrophon, der Bogenlichttransformator und der Bogenlichtregulator. Die genannten Apparate werden in der aus Fig. 14 ersichtlichen Weise mit der Lichtleitung in Verbindung gebracht und hat man dann nur nötig, nach Einschaltung des Bogenlichtstromes in das Mikrophon hineinzusprechen, um den Lichtbogen zur Wiedergabe der Worte zu bringen. Für die Demonstration genügt schon eine Lichtleitungsspannung von 65 Volt, jedoch gibt eine Spannung von 110 bis 220 Volt, der größeren Länge des Lichtbogens wegen, bessere Resultate. Für letztere Spannungen ist den Apparaten noch ein besonderer Bogenlichtwiderstand vorzuschalten.

Die Apparate für Lichttelephonie (Selenzellen, Mikrophon, Bogenlichttransformator usw.) bringen Clausen und von Bronk in Berlin SO., Reichenbergerstraße 36, in den Handel.

Für die Lichttelephonie bildet der sprechende Flammenbogen die Sendestation, während eine mit einer Anzahl von Elementen und einem Fernsprechhörer verbundene Selenzelle als Empfangsstation dient.

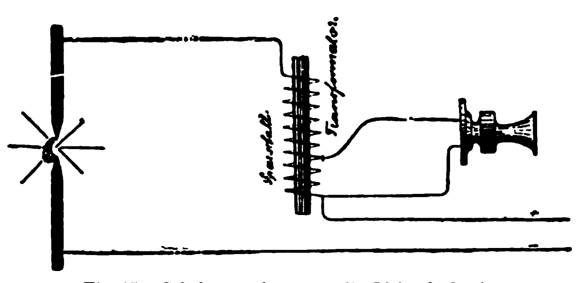


Fig. 15. Schaltungsschema für die Lichttelephonie.

Aus der Skizze (Fig. 15) ist ohne weiteres die Schaltung der Apparate ersichtlich. Der Flammenbogen ist, ebenso wie die Selenzelle, in dem Brennpunkte eines Parabolspiegels angeordnet, um eine möglichst große Übertragungsentfernung zu erzielen. Für die Demonstration dieser Erscheinung, bei der es nicht so sehr auf das Maximum der Übertragungsentfernung ankommt, genügt aber für die



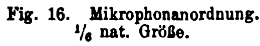


Fig. 16. Mikrophonanordnung. 1/6 nat. Größe.



Fig. 17. Scheinwerfer. 1/10 nat. Größe.

Sendestation die Verwendung einer genügend großen Linse (ca. 150 mm Durchmesser), die vor dem zweckmäßig angeordneten Flammenbogen aufgestellt wird.

Die Mikrophonanordnung (Fig. 16). Um die Schaltung der Apparate für die Sendestation möglichst zu vereinfachen, haben Clausen und von Bronk das Mikrophon und den Bogenlichttrans-

formator zu einer Anordnung zusammengestellt, so daß es für die Inbetriebsetzung nur erforderlich ist, den Scheinwerfer mit der Mikrophonanordnung und der Lichtleitung zu verbinden.

Der Scheinwerfer (Fig. 17) besteht aus einem aus Stahlblech gefertigten Bogenlampengehäuse mit Handregulierbogenlampe und einem Objektiv von 160 mm Durchmesser auf Holzbrett montiert mit zwei Anschlußklemmen.

Die Empfangsstation besteht aus einem Neusilberparabolspiegel (s. S. 105), welcher auf einem in jeder Richtung verstellbaren Stativ montiert ist. In der Brennlinie befindet sich eine hochempfindliche zylindrische Selenzelle, ähnlich wie oben in Fig. 13 angegeben ist, die zum Schutze gegen Beschädigungen und atmosphärische Einflüsse in ein evakuiertes Glasrohr eingebaut ist. Die Selenzelle ist mit zwei Anschlußklemmen versehen und zur Hälfte von einem Metallmantel umgeben, welcher vermittelst einer am Scheitel des Parabolspiegels befestigten, um den Mantel passenden Hülse eine leichte Einstellbarkeit der Selenzelle innerhalb der Brennlinie des Reflektors gestattet. Die Selenzelle wird mit 20 Trockenelementen und einem Fernsprechhörer hintereinander verbunden.

Die Inbetriebsetzung der Apparate erfolgt in der Weise, daß nach Einschaltung der Bogenlampe das aus dem Scheinwerfer heraustretende parallele Lichtbündel auf den Empfangsapparat (Fig. 12) gerichtet wird. Wird dann an der Sendestation in das Mikrophon gesprochen, so ist an dem Hörer der Empfangsstation jedes Wort deutlich zu verstehen.

Das kristallinische Selen ändert im Lichte nicht nur seinen Leitwiderstand, sondern ist auch imstande bei Beleuchtung eine elektromotorische Kraft hervorzurufen. Diese Eigenschaft von Selenpräparaten haben insbesondere Kalischer (1886), Uljanin (1888) und Righi (1888) studiert und Minchin benutzte um 1896 ein sehr lichtempfindliches Selenelement zur Photometrierung der Lichtintensität des Sternenlichtes.

Die Lichtempfindlichkeit verschiedener Selenverbindungen wird in einem später folgenden Kapitel besprochen werden (s. u.).

Tellur.

Das Leitungsvermögen des Tellurs wird durch Belichtung etwas vergrößert, wenn auch bei weitem weniger als bei Selen. Am empfind

[redacted]

lichsten ist solches Tellur, welches längere Zeit im Dunkeln aufbewahrt wurde (Matthiesen,[1] Bell).[2])

Arsen.

Außer der gewöhnlichen Form des Arsens existiert eine allotrope Modifikation: das gelbe Arsen, welches sich durch seine hellgelbe Farbe, reguläre Form und Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff auszeichnet. Es verwandelt sich allmählich von selbst in schwarzes, undurchsichtiges Arsen; Licht beschleunigt, nach G. Link,[3]) die Umwandlung, welche sich im violetten und ultravioletten Teile des Spektrums am schnellsten, am langsamsten im gelben Lichte vollzieht. Wärme wirkt beschleunigend. Die Lichtempfindlichkeit des festen, gelben, kristallinischen Arsen ist, nach H. Erdmann und M. v. Unruh[4]) sehr groß. Direktes Sonnenlicht bewirkt die Umwandlung in schwarzes Arsen in weniger als 1 Minute; kräftig wirkt auch Acetylen- oder Magnesiumlicht; aber auch gelbes Licht einer Dunkelkammerlampe wirkt binnen 5 bis 6 Minuten. Bei — 65° C. ist das gelbe Arsen im Finstern beständig, ist aber noch sehr lichtempfindlich und behält seine Lichtempfindlichkeit sogar bei — 180° C.

Bei der Umwandlung von gelbem Arsen in amorphes Arsen ist die Umwandlungswärme = 4900 cal. (Giran).[5])

Das gelbe Arsen wird beim Belichten langsam in das stabile schwarze gewöhnliche Arsen übergeführt. Bei der Einwirkung des Lichtes bildet sich eine schützende Hülle, welche den wirksamen Teil der Strahlung aufhält. Wärme wirkt aber viel rascher als Licht bei dieser Modifikationsänderung.[6])

Sauerstoff und Ozon.

Der Sauerstoff erleidet durch Belichten unter gewissen Umständen eine Änderung; es werden sowohl durch elektrische Entladungen, sowie durch Phosphor oder Bestrahlen mit ultraviolettem Licht reichliche Mengen von Sauerstoff in Ozon übergeführt und die elektrische Leitfähigkeit wird (wie bei allen mit Ultraviolett bestrahlten Gasen) durch Ionisieren (s. d.) sehr erhöht.

Diese, namentlich von Lenard untersuchte Umwandlung des Sauerstoffs in eine „allotrope Modifikation" geht unter Verdichtung

---

1) Poggend. Annal. d. Physik. 1858. Bd. 103, S. 428.

2) R. Ed. Liesegang, Beiträge zum Problem des elektrischen Fernsehens. 2. Aufl. 1899. S. 90.

3) Ber. d. deutsch. Ges. 1899. Bd. 32, S. 881.

4) Zeitschr. f. anorgan. Chemie. 1902. Bd. 32, S. 437.

5) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1904. Bd. 50, S. 489.

6) Stock und Siebert (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1904. Bd. 37, S. 4572).

des aus zwei Sauerstoffatomen bestehenden Sauerstoffmoleküls und Aufnahme eines dritten Sauerstoffatoms nach dem Schema

$$\underset{\text{Sauerstoff}}{3\,O_2} = \underset{\text{Ozon}}{2\,O_3}$$

vor sich. Hierüber finden sich Angaben auf S. 61.

Auf die Möglichkeit, daß die Ozonisierung des Sauerstoffs ein photochemischer Vorgang sei, wies zuerst Nernst hin,[1] jedoch den tatsächlichen Beweis hierfür erbrachte Lenard.

Lenard[2] beobachtete, daß das Licht des elektrischen Funkens, das durch ein vollkommen dichtes Quarzfenster (das für ultraviolette Strahlen durchlässig ist) nach außen dringt, die Luft ozonisiert. Bei Vorschaltung einer Glimmerplatte blieb jede Wirkung auch nach 30 Sekunden aus. — Als Goldstein[3] die Entladung eines Induktoriums durch eine Geißler-Röhre gehen ließ, deren Mittelstück aus Quarzglas bestand, bemerkte er in der äußeren Umgebung des Quarzrohers Ozon. Noch intensiver ist die ozonisierende Wirkung der ultravioletten Strahlen im Innern der Röhre; wenn man in eine evakuierte Geißler-Röhre aus gewöhnlichem Glas Sauerstoff bis zu mehreren Zentimetern Druck eintreten, und die Entladung unter gleichzeitiger Kühlung der Röhre mit flüssiger Luft vor sich gehen läßt, so wird aller Sauerstoff in Ozon verwandelt und nach mehrmaliger Wiederholung des Versuchs überzieht sich das Innere der gekühlten Röhre mit einer dunkelblauen Haut von flüssigem Ozon.[4]

E. Warburg ist der Ansicht, daß nicht nur die ultravioletten Lichtstrahlen (Lenard) auf photochemischem Wege die Ozonisierung des Sauerstoffs bewirken, sondern daß auch die ozonbildende Wirkung der sogenannten stillen Entladungen nicht der elektrolytischen, sondern den photo- und kathodochemischen Wirkungen zuzurechnen sind.[5] Regener fand, daß ultraviolettes Licht von einer Wellenlänge unter 300 $\mu\mu$ nicht nur auf Sauerstoff ozonisierend, sondern auch auf das gebildete Ozon desozonisierend wirkt; er untersuchte das Gleichgewicht zwischen Ozon und Sauerstoff im ultravioletten Lichte[6] und beobachtete,

---

1) Erste Jahresversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft. 1894. S. 38.

2) Wiedem. Annal. d. Physik. N. F. Bd. 51, S. 232; 1900. [4] Bd. 1, S. 403.

3) Ber. 1903 Bd. 36, S. 3042.

4) Gmelin-Krauts Handb. d. anorgan. Chemie. 7. Aufl. 1905. Bd. 1, S. 33.

5) Sitzungsber. d. Königl. preuß. Akad. d. Wiss. in Berlin. 1903. S. 1015; 1904. S. 1229.

6) Ibid. 1904. S. 1228.

daß bei ungefähr 2,2 Prozent Ozon die ozonisierende und desozonisierende Wirkung des Lichtes im Gleichgewicht sind.

Die Ozonisierung des Sauerstoffs im Lichte erfolgt nur dann, wenn die Temperatur nicht zu hoch ist; über 270° C. bleibt sie aus (Fischer und Braehmer).[1]) Das an ultravioletten Strahlen reiche Licht der Quecksilberbogenlampe aus Quarzglas von Heraeus ionisiert die durchstrahlten Luftschichten stark und verursacht reichliche Ozonbildung.

Ozon wirkt auf die photographischen Bromsilbergelatine-Trockenplatten und affiziert selbst in enormer Verdünnung das Bromsilber ähnlich, als ob es belichtet worden wäre, d. h. dieses schwärzt sich in Entwicklerflüssigkeiten.

Vergl. auch Wasserstoffsuperoxyd, welches ganz analoge Wirkungen äußert, ja vielleicht die unmittelbare Ursache der Wirkung von Ozon bei Gegenwart von Feuchtigkeit auf Bromsilbergelatine ist (s. Wasserstoffsuperoxyd).

Durch Licht beschleunigte Oxydationsprozesse. Aktivierung des Sauerstoffs.

Man kennt viele chemische Stoffe (einfache wie zusammengesetzte Körper), welche sich beim Liegen an der Luft allmählich mehr oder weniger langsam mit Sauerstoff verbinden (oxydieren), z. B. unedle Metalle. Das Licht beschleunigt viele dieser Oxydationsprozesse, z. B. werden Blei, Arsen, Antimon nach Schönbein[2]) am Lichte rascher bei Luftzutritt oxydiert als im Finstern, jedoch ist in diesen Fällen die der Lichtwirkung zukommende Erhöhung der Oxydationsgeschwindigkeit ziemlich gering.

Über den Einfluß des Lichtes auf die Oxydation von Arsen an feuchter Luft stellte Panzer[3]) Untersuchungen an. Um den Einfluß des Lichtes auf die Oxydation des Arsens kennen zu lernen, wurden dünne Arsenspiegel, die mit Hilfe des Marshschen Apparates dargestellt waren, in Glasröhren eingeschmolzen und teilweise im Dunkeln, teilweise an einem Fenster aufbewahrt, zu welchem direktes Sonnenlicht Zutritt hatte. Während die belichteten Spiegel in wenigen Tagen verschwanden, zeigten die im Dunkeln aufbewahrten noch nach einem Jahre keine merkliche Veränderung; mit feuchtem Wasserstoff oder mit durch Phosphorpentoxyd getrockneter Luft eingeschlossene Spiegel blieben auch bei direkter Lichtwirkung bestehen. Das Oxydationsprodukt bestand in der Hauptsache aus Arsentrioxyd. Aus den Versuchen geht hervor, daß bei der Oxydation des Arsen an der Luft neben Feuchtig-

---

1) Physik. Zeitschr. 1905. Bd. 6, S. 576.

2) Fortschritte der Physik. 1850. S. 522.

3) Verh. d. Vers. deutsch. Naturforscher u. Ärzte. 1902; Chem. Zentralbl. 1903. Bd. 2, S. 821.

keit auch Licht nötig ist; es zeigt sich ferner, daß der Vorgang nicht auf einer langsamen Wasserzersetzung beruht, sondern daß die Gegenwirkung von Sauerstoff erforderlich ist.

Ein ähnliches Verhalten gegen Licht und Sauerstoff zeigen viele Verbindungen der Metalle, z. B. Bleioxyd, das im Lichte allmählich zu Mennige sich oxydiert; Schwefelblei bildet rasch im Sonnenlichte (bei gleichzeitigem Luftzutritt) Bleisulfat ($PbS + O_4 = PbSO_4$). Schwefelwasserstoffwasser, Schwefelnatrium, wässerige Lösungen von schwefeliger Säure, Fixiernatron erleiden neben freiwillig (auch im Dunkeln) verlaufender Selbstoxydation an der Luft eine mäßige Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Licht.

Besson fand, daß der Sauerstoff bei gleichzeitiger Gegenwart oxydabler Substanzen bei vielen Oxydationserscheinungen beim Belichten so wirkt, als wenn er Ozon enthielte. Er oxydiert Kohlenstoffdichlorid (C_2Cl_4) zu Trichloracetylchlorid ($CCl_3 \cdot COCl$) und $COCl_2$; Phosphortrichlorid zu $POCl_3$ usw.[1])

Bredig und Pemsel konnten die „Aktivierung des Sauerstoffs durch Bestrahlung", falls der Sauerstoff für sich allein belichtet wurde, nicht nachweisen; sie fanden, daß weder ultraviolettes Licht, noch X-Strahlen oder Uranstrahlen, noch Phosphor die Luft so verändern, daß sie kurz nachher die gegen Störungen sonst so empfindliche Sulfitlösung (schwefligsaures Natrium) rascher oxydiert als sonst.[2])

Die Bildung von Mennige durch Licht und Luft untersuchte G. Kaßner näher; er verfolgte die Lichtoxydation des gelben Bleioxyds in einem, mehrere Jahre währenden Versuch und ist dabei zu folgenden Ergebnissen gelangt: 1. Durch gleichzeitige Einwirkung von Licht und Sauerstoff auf Bleioxyd bei gewöhnlicher Temperatur wird letzteres zu Plumbaten oxydiert, welche sich bei langdauernder Einwirkung der Zusammensetzung der Mennige nähern. 2. Die unter dem Einfluß des Sonnenlichtes erfolgte Oxydation des Bleioxyds wird auf Anlagerung freier Sauerstoffatome zurückgeführt und ist vermutlich eine Folge der Ionisation des Luftsauerstoffs durch das Licht. 3. Die unter dem Einfluß des Sonnenlichtes erfolgte Oxydation des Bleioxyds (und wahrscheinlich noch vieler anderer wasser- oder wasserstoffreier Substanzen) ist eine Erscheinung, welche wesentlich anderer Natur ist, als die unter der Bezeichnung „Autoxydation" verstandenen Vorgänge der Oxydation durch indifferenten Sauerstoff, bei denen in primärer Reaktion ganze Sauerstoffmoleküle an die oxydablen Stoffe oder deren Teilstücke angelagert werden, und bei denen in sekundärer Reaktion die Aktivierung folgt. 4. Der Fall der Oxydation des Bleioxyds durch Sauerstoff unter dem Einfluß des Lichtes scheint wegen seiner Übersichtlichkeit und des Fernbleibens störender Nebenreaktionen geeignet zu sein, einen Ausgangspunkt für eine einheitliche Erklärung der chemischen Wirkung des Lichtes zu bilden.[3])

---

1) Compt. rend. 1895. Bd. 121, S. 125; Meyers Jahrb. d. Chemie. 1895. S. 43.
2) Eders Jahrb. f. Phot. 1900. S. 541.
3) Chem. Zentralbl. 1904. Bd. 1, Nr. 4, S. 251.

[redacted]

Die Wirkung des Lichtes als Beschleunigung der Oxydation läßt sich sehr deutlich und klar verfolgen: bei wässerigen Lösungen von Jodwasserstoffsäure (unter Luftzutritt), wobei sich aus $2JH + O = J_2 + H_2O$ bildet; ferner bei der Oxydation von Oxalsäurelösung[1]) in Luft und Licht zu Kohlendioxyd und Wasser ($C_2O_4H_2 + O = 2CO_2 + H_2O$), wobei die zwei letztgenannten Lichtreaktionen (Oxydationsprozesse) so rein verlaufen, daß man auf sie eine Methode der Bestimmung der chemischen Helligkeit des Lichtes gründen kann.

Namentlich zahlreich sind die durch Lichtwirkung beschleunigten Oxydationsvorgänge organischer Verbindungen (s. u.).

Besonders auffällig ist die photochemische Oxydation von den Leukobasen gewisser Teerfarbsfotfe (Oscar Gros),[2]) z. B. der Lösung der Leukobase des Rhodamins in Kollodium (auf Papier aufgetragen), welche im Lichte sehr rasch rot wird (E. König) und für photographische Kopierverfahren in bunten Farben geeignet ist.[3])

Der Sauerstoff wird bei Gegenwart gewisser fremder Substanzen „aktiv", d. h. reaktionsfähiger, und erhält stärker oxydierende Eigenschaften. Dieses „Aktivieren des Sauerstoffs" geschieht z. B. beim Schütteln von Terpentinöl mit Sauerstoff, oder eines Gemisches von 3 Teilen Alkohol und 1 Teil Terpentinöl, oder von Äther mit Wasser und Sauerstoff unter gleichzeitiger Einwirkung von Licht. Solche Gemische, namentlich das Terpentinöl-Alkoholgemisch, wirken dann kräftig bleichend und machen aus Jodkalium Jod frei. Das Licht bewirkt bei diesen photochemischen Reaktionen die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd.[4]) Vielleicht wird der Sauerstoff, wie manche Chemiker meinen, bei diesen Vorgängen zunächst in Ozon übergeführt (vergl. photochemische Ozonbildung S. 110) oder möglicherweise erhält der Sauerstoff durch die Lichtwirkung die Tendenz, sich in seine Ionen zu spalten, zu „ionisieren" und dadurch reaktionsfähiger zu werden.

Die gesteigerte oxydierende Wirkung des Sauerstoffs unter dem Einfluß des Lichtes ist in vielen Fällen nachweislich an die Gegenwart des flüssigen Wassers gebunden, während das Wasser in Dampfform die Lichtreaktion nur wenig beschleunigt oder gar nicht zustande kommen läßt. So fand z. B. A. Richardson, daß eine

---

1) Bei der Oxydation der wässerigen Oxalsäurelösung am Licht liegt wahrscheinlich eine katalytische Lichtwirkung vor. Jorissen und Reicher (Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 31, S. 142).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1901. Bd. 37, S. 157; Jahrb. f. Phot. 1902. S. 470.

3) E. König (Phot. Korresp. 1904. S. 521).

4) Böttger, Schöne, Richardson u. a.

Lösung oder ein Gemisch von Wasser und Äther bei Gegenwart von Sauerstoff reichlich Wasserstoffsuperoxyd bildet, welches beim Schütteln Kaliumbichromatlösung sofort blau färbt. Dagegen entsteht kein Wasserstoffsuperoxyd beim Belichten eines Gemisches von Wasserdampf, Ätherdampf und Sauerstoff. Ja sogar reines Wasser, das mit etwas Schwefelsäure angesäuert ist, bildet bei Gegenwart von Luft im Sonnenlichte etwas Wasserstoffsuperoxyd, das Richardson mittels Permanganat bestimmte.

Es scheint also die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei photochemischen Oxydationsprozessen als primäre oder sekundäre Sauerstoffübertragung eine Rolle zu spielen.

Es ist unwahrscheinlich (s. S. 112), daß der für sich allein belichtete Sauerstoff durch Ionisierung (s. S. 109) reaktionsfähiger wird, sondern wahrscheinlich wird nur der von der oxydablen Substanz absorbierte Sauerstoff durch Lichtwirkung zu einer beschleunigten Oxydationswirkung angeregt. Es ist allerdings denkbar, daß unter derartigen Bedingungen der durch Belichten „aktivierte" Sauerstoff ionisiert ist und dann erhöhte Tendenz hat, bei Gegenwart von Wasser aus den H- und OH-Ionen durch Einwirkung eines Sauerstoffions Wasserstoffsuperoxyd zu bilden, welches die bei diesem Körper bekannten weiteren chemischen Reaktionen mit den eventuell anwesenden fremden Substanzen eingeht.

Aktivierter Sauerstoff ist nicht identisch mit Ozon, sondern enthält wahrscheinlich freie Sauerstoffatome, welche durch sekundäre Reaktionen häufig Oxydationen unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd (H_2O_2) bewirken.[1])

Aktivierung des Chlorgases durch Licht.

Das Chlor erhält (ebenso wie Brom und mitunter auch Jod) durch Licht in einzelnen Fällen eine gesteigerte Reaktionsfähigkeit durch Belichten. Es scheint auch hier die gleichzeitige Anwesenheit des Chlorgases mit der zu chlorierenden Substanz erforderlich zu sein, wenn eine photochemische Lichtwirkung eintreten soll; bei Belichten des Chlorgases für sich allein wird dessen Reaktionsfähigkeit zu anderen Substanzen nicht, oder bei weitem nicht in dem Maße, als wenn das Chlor in einem Gemische reaktionsfähiger Substanzen vorhanden ist, gesteigert. (Vergl. S. 35.)

Beim Chlorgas war lange Zeit hindurch die Frage strittig, ob es, für sich allein belichtet, eine Veränderung der molekularen, inneren chemischen Beschaffenheit erleide, welche (nach Art einer Ionisierung) dessen Reaktionsfähigkeit erhöht.

---

1) Dammers Handb. d. anorgan. Chemie. I, S. 394.

[redacted]

Nach Favre und Sibermann[1]) entwickelt bestrahltes Chlor bei der Absorption in Kalilauge 478,85 Wärmeeinheiten, unbestrahltes nur 439,70.

Chlorgas soll nach Draper[2]) durch Insolation so modifiziert werden, daß es sich dann auch im Finstern mit Wasserstoff vereinigt („Draperscher Effekt“), was Roscoë[3]) und Becquerel und Frey und andere als unrichtig erklärten.

J. W. Mellor fand nach längeren, anfangs widersprechenden Versuchsreihen[4]) über die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor, daß Chlor durch elektrische Entladung oder Einwirkung von Licht dem Wasserstoff gegenüber verbindungsfähiger oder „aktiviert“ wird. Diese Aktivität nimmt nach der Exponentialgleichung $x = X_0 e^{-at}$ ab. Der Zahlenwert der Konstanten a ist ungefähr — 2,2.

Auch Bevan fand, daß die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff mit größerer Leichtigkeit stattfindet, wenn das Chlor vorher dem Lichte ausgesetzt war („Draperscher Effekt“). Eine vorhergehende Belichtung des Wasserstoffs war aber ohne Einfluß. Wenn das Chlor nach der Belichtung durch Wasser geleitet wird, so verliert es seine durch Belichten gewonnene größere Aktivität wieder. Bevan glaubt, daß eine intermediäre Verbindung aus Chlor und Wasserdampf entsteht, welche er nicht näher aufklärt.[5]) Bei der Belichtung des Gemisches von Chlor und Wasserdampf tritt anfangs eine merkliche Volumvergrößerung ein, was Budde zuerst beobachtete und als „Budde-Effekt“ des Lichtes bezeichnet wird.

Die von Budde[6]) und Melloni[7]) ausgesprochene Vermutung, daß sich das Molekül Chlor im Lichte in Atome spalte, wurde von ersterem später widerrufen.[8]) — Pringsheim[9]) kam aber auf Buddes ursprüngliche Anschauung zurück und nahm an, daß die beim Belichten von Chlor und Wasserstoffgas stattfindende momentane anfängliche Ausdehnung auf eine photochemische Dissoziation von Cl_2-Molekülen zu den Atomen erfolge, oder daß eine Ionisierung der Moleküle eintrete,[10])

---

1) Jahresber. d. Chemie. 1848. S. 221.

2) Fortschritte d. Physik. 1857. S. 266.

3) Ibid. 1857. S. 267.

4) Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 45, S. 249; Proc. Chem. Soc. 1904. Bd. 20, S. 53 u. 196; Chem. Zentralbl. 1905. I, S. 206

5) Proc. Roy. Soc. 1903. Bd. 72, S. 5; Zeitschr. f. physik. Chemie. 1904. Bd. 50, S. 499.

6) Deutsche chem. Ges. 1871. S. 459.

7) Jahresber. d. Chemie. 1871. S. 180.

8) Journ. f. prakt. Chemie [2] 7, S. 376.

9) Annal. d. Physik u. Chemie. 1887. Neue Folge. Bd. 32.

10) Über die Ausdehnung des Chlors durch Licht und ihre Anwendung zur Messung der Intensität der Strahlen von hoher Brechbarkeit stellte A. Richardson (Philosoph. Magazin. 5. Bd. 32, S. 277; Zeitschr. f. physik. Chemie. 1892. S. 93) Versuche an. Budde hatte gezeigt, daß Chlor sich im Lichte stärker ausdehnt als andere Gase und zwar besonders durch kurzwellige Strahlen. Richardson bestätigte mittels eines Differentialapparates die Tatsache, indem zwei durch eine Kapillare unter Wasser verbundene Glaskugeln von etwa 160 ccm, die durch eine Kapillare mit einem Schwefelsäureindex verbunden waren, eine starke Bewegung im Lichte ergaben, wenn eine Kugel mit Chlor, die andere mit Luft gefüllt war. Die Temperatur hat auf den Ausschlag keinen Einfluß. Auf Grund dieser Beobachtung wurde von Richardson ein Apparat zum Registrieren der aktinischen Wirkung des Tageslichtes beschrieben. (Vergl. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie. 1903. II, S. 1044.)

und auch Bevan[1]) hält es für erwiesen, daß Chlor beim Belichten photochemisch aktiver wird.

Melor sowie Palmer Caldwell[2]) halten die Ionisierung des Chlors durch Lichtwirkung für unwahrscheinlich; jener nimmt an, daß es sich um eine einfache Wärmewirkung handelt, dieser hält auch diese Annahme für fraglich.

Auch Burgeß und Leonard nehmen auf Grund ihrer Versuche an, daß eine Lösung von Chlor in aktivem und inaktivem Zustand zu existieren vermag, und daß die Induktionsperiode völlig auf dem Zustande des Chlors beruht.[3]) Worin dieser Zustand beruht, ist, wie erwähnt, nicht sichergestellt.

J. W Mellor[4]) konnte keinerlei Steigerung der chemischen Aktivität des Chlors durch Belichten (Steigerung der Verwandtschaft zum Wasserstoff nach vorhergegangenem Bestrahlen des Chlors durch Licht) beobachten. Feuchtes Chlorgas wird durch Licht zersetzt, und es entsteht ein Gleichgewichtszustand der umkehrbaren Reaktion

$$2H_2O + 2Cl_2 \rightleftarrows 4HCl + O_2.$$

Dies bewirkt der Budde-Effekt; trockenes Chlor gibt diesen Effekt nicht. Die Temperatursteigerung des unvollständig getrockneten Chlorgases beim Belichten (Sonnenlicht) beruht auf der chemischen Reaktion von Chlor und Wasserdampf. Eine Schicht feuchten Chlorgases vermag Chlorknallgas (Cl + H) vor der chemischen Vereinigung beim Belichten zu schützen, während eine ebensolche Schicht völlig trockenen Chlorgases dies nicht vermag.

Die genaue Beschreibung der photochemischen Eigenschaften des Gemisches von Chlor und Wasserstoff, mit Kohlenoxyd und anderen Kohlenstoffverbindungen (z. B. Benzol, Äther usw.) wird in einem später folgenden Abschnitte gegeben werden.

Franz Ruß studierte die Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf Chlor unter Mitwirkung des Lichtes.[5])

Als Prüfsubstanz für die aktive Modifikation des Chlors diente Benzol, mit welchem dieselbe im Dunkeln unter Bildung von Benzolhexachlorid reagiert. Dadurch war eine messende Verfolgung der Aktivität ermöglicht. Ein weiterer Einblick war durch die Anwendung eines Entladungsgefäßes aus Quarzglas gegeben. Die Mehrwirkung eines solchen Apparates gegenüber einem aus Glas gefertigten ließ erkennen, daß die Wirkung der Entladung eine photochemische ist.

Die wesentlichen Resultate der Arbeit sind die folgenden:

1. Durch die gleichzeitige Einwirkung der stillen elektrischen Entladung und des Lichtes auf Chlor entsteht aktives Chlor.

---

1) Chem. Zentralbl. 1903. II, S. 542; 1904. I, S. 1057; Jahrb. f. Phot. 1904. S. 342. Vergl. Burgeß und Chapman, „Photochemical active chlorine“ (Chemical News. 1904. Bd. 90, S. 21).

2) Chem. Zentralbl. 1904. I, S. 427; Jahrb. f. Phot. 1904. S. 116.

3) Proc. Chem. Soc.; Chem. Zentralbl. 1904. I, S. 1057; Jahrb. f. Phot. 1904. S. 342.

4) Proc. Chem. Soc. 1902. S. 169; Jahrb. f. Phot. 1903. S. 407; 1905. S. 324.

5) Chem. Zentralbl. 1905. I, S. 1489.

2. Diese Aktivität wird stark vermindert, wenn einer dieser Faktoren, Licht oder Entladung, wegfällt.

3. Der Grad der Aktivität ist von der Größe des Dielektrikums und von der Trocknung abhängig.

4. Das entladene Chlor behält seine Aktivität bei gewöhnlicher Temperatur auch auf lange Strecken.

5. Die Aktivität geht durch Erhitzen oder durch Berührung mit Wasser verloren.

6. Die Frage, ob das durch die Einwirkung der stillen elektrischen Entladung und des Lichtes gebildete Chlor eine neue Modifikation desselben darstellt, oder ob die Aktivität auf der Bildung von Zwischenkörpern beruht, ist noch zu entscheiden.

7. Das Maximum der Wirkung des Tageslichtes auf ein Gemenge von Chlor und Benzol liegt im ultravioletten Teile des Spektrums.

Foster untersuchte gleichfalls die Einwirkung stiller elektrischer Entladungen auf Chlorgas in ähnlichen Versuchsanordnungen wie Ruß. Er konnte keinen Anhalt dafür finden, daß das Chlor hierdurch irgend eine Veränderung erleidet. Es bildet sich auch keine neue Modifikation des Chlors von merklich höherer freier Energie. Allerdings fand Ruß, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Benzol und Chlor durch elektrische Entladungen stark erhöht werde. Nach Foster ist es wahrscheinlicher, daß sich im Entladungsraume Spuren eines Zwischenkörpers bilden, welche die Reaktionsgeschwindigkeit steigern. Die Bildung einer aktiven Chlormodifikation sei unwahrscheinlich.[1])

Trotzdem in den meisten Fällen die chemische Aktivität des Sauerstoffs und Chlors in Reaktionsgemischen durch Belichten gesteigert wird und photochemische Vereinigungen erfolgen, so sind auch sehr viele photochemische Reaktionen bekannt, bei welchen das Licht den Zerfall von Chlor-, Sauerstoffverbindungen usw. begünstigt. So z. B. wird gasförmiges Chlormonoxyd (unterchlorige Säure) Cl_2O im Sonnenlichte rasch in Chlor und Sauerstoff (ohne Verpuffung) zerlegt, wobei Wärme analog wie Licht wirkt (Balard).[2])

Molekulare Veränderungen von Metallen beim Belichten.

Metallisches Silber und andere Metalle sowie Glas erleiden im Lichte eine molekulare Änderung. Waterhouse[3]) setzt versilberte Glasplatten oder versilberte Kupferplatten dem Sonnenlichte aus; es wird eine Veränderung (Lichtbild) unmittelbar sichtbar. In kürzerer Zeit kann der Effekt sichtbar gemacht werden, wenn man die belichtete Platte mit Quecksilberdämpfen oder mit Eisenvitriollösung und

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 38, S. 1781

2) Gmelins Handb. d. anorgan. Chemie. 1872. I. 2, S. 355.

3) Brit. Journ. of Phot. 1899. S. 645.

Silbernitrat entwickelt. Es ist also der Daguerreotypieprozeß ohne Jodsilber möglich. Diese Beobachtung schließt sich an die Moserschen Hauchbilder[1]) usw. an und zeigt neue photochemische Beziehungen. Auch metallische Kupferplatten und wahrscheinlich noch andere Metalle zeigen ein ähnliches Verhalten.

J. Waterhouse legte der „Royal Society" in London eine Abhandlung über Empfindlichkeit von metallischem Silber und anderen Metallen gegen Licht vor.[2]) Er wiederholte Mosers Versuch[3]) und bestätigt die Angaben des letzteren: Metallisches reines Silber, versilberte Glasplatten; Folien Blattsilber zeigen nach $1/2$ bis 2stündiger Belichtung Spuren eines sichtbaren Lichtbildes, welche durch Quecksilberdämpfe oder gewöhnliche physikalische Entwicklung, z. B. Eisenvitriol und Silbernitrat, deutlich sichtbar werden. Eine Glimmerzwischenlage verzögert manchmal die Wirkung; bedeckt man das Silber mit Paraffin, Benzin, Terpentin, legt dann Glimmer darauf und belichtet, so entsteht kein Lichtbild. Die Bilder werden durch Fixiernatron, Ammoniak usw. nicht zerstört; sie entstehen nicht durch Druckwirkung. Silberspiegel auf Glas zeigen nach sehr langer Belichtung und Aussetzen in Quecksilberdämpfen Umkehrung des Bildes, d. h. das Quecksilber kondensiert sich an den nicht belichteten Stellen, während in normalen Fällen es sich nur an den belichteten Stellen niederschlägt. Unter kobaltblauem Glase entstehen die Moserschen Bilder am leichtesten; jedoch tritt auch im farbigen Lichte bei sehr lange dauernder Belichtung Umkehrung ein, d. h. das Quecksilber kondensiert sich an den vom roten Lichte getroffenen Stellen stärker als bei blauem Lichte, während bei kurzer Belichtung nur das letztere die Quecksilberkondensation bewirkt. Daß die Erscheinungen auf Wärmewirkung zurückzuführen sind, wie Hunt geglaubt hatte, erscheint sehr zweifelhaft. Von der Rückseite belichtete Silberspiegel auf Glas zeigen kein sichtbares Bild, wohl aber entsteht ein Hauchbild. Nach Waterhouse entstehen sichtbare Veränderungen metallischen Silbers durch Licht nur bei Luftzutritt. Gefirnißte Silberspiegel ändern sich stark beim Belichten, entweder weil der Lack oxydiert wird, oder weil organische Silberverbindungen entstehen; wird der Lack entfernt, so bleibt ein kräftiges Silberbild zurück. Waterhouse vermutet, daß das Licht zuerst molekulare Änderung des Silbers veranlasse, und ist bei langer Belichtung bei Zutritt von Luft eine chemische Veränderung der Silberoberfläche erfolgt. Es ist zweifelhaft, ob der Sauerstoff der Luft entnommen oder okkludiert ist, doch scheint Wasserdampf den photochemischen Prozeß zu fördern. Wurde das Silber vor der Belichtung der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd, Ammoniak oder Salpetersäuredämpfen ausgesetzt (welche in kleiner Menge in der Atmosphäre vorhanden sein können), so entstand stets ein deutliches Lichtbild. Auch flüssige Salpetersäure (spezifisches Gewicht = 1,42), verdünntes Ammoniak und wässerige schwefelige Säure befördern das Entstehen des Lichtbildes. Wird das Silber mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt, dann belichtet und Quecksilberdämpfen ausgesetzt, so erfolgt Kondensation auf den nicht belichteten Stellen. Reine Glasplatten sind an und für sich gleichfalls lichtempfindlich, und zwar entsteht ein

1) Moser hatte schon 1842 entdeckt, daß Silber, Kupfer oder Glas sich am Lichte nach mehreren Stunden so verändern, daß man die Lichtbilder mittels Quecksilberdampf, Jod- oder Wasserdampf sichtbar machen kann.

2) Brit. Journ. of Phot. 1900. S. 442 u. 457 aus Chemical News; Phot. Journ. 1900. S. 309; Jahrb. f. Phot. 1901. S. 599.

3) Poggend. Annal. d. Physik u. Chemie. 1892. Bd. 56, S. 210.

Hauchbild; Quecksilberdämpfe wirken nicht, wohl aber schlägt Eisenvitriol gemischt mit Silbernitrat an den unbelichteten Stellen metallisches Silber nieder Blattgold gibt bei langer Belichtung ein mit Quecksilberdampf entwickelbares Bild. Bleifolien liefern deutliche Bilder, besonders unter Benzol. Kupfer ist gegen Licht weniger empfindlich als Silber, es gibt Bilder, welche sich mit Quecksilberdampf entwickeln lassen; Kupfer ist für Wärmestrahlen und Strahlen größerer Wellenlänge empfindlicher als Silber. Nickel, Platin, Palladium und Aluminium sind ganz unempfindlich.

Das aus wässerigen Lösungen gefällte Carey Leasche allotrope Silber, welches rötliches bis bläuliches Pulver ist, erleidet im Lichte sowie durch Erwärmen eine oberflächliche Farbenveränderung (Carey Lea.)[1])

Über die Erscheinung, daß Metallplatten sich durch Belichtung an der Oberfläche physikalisch ändern und mit positiver Elektrizität laden, resp. ihre negative Elektrizität verlieren, s. weiter unten.

Veränderung von Glas im Lichte.

Glas. Nach jahrelanger Belichtung werden verschiedene Glassorten im Sonnenlichte verändert, wobei sich molekulare Umlagerungen vollziehen, welche übrigens auch als chemische Doppelzersetzungen betrachtet werden können. Es gibt fast kein Glas, welches den Wirkungen der Sonnenstrahlen auf die Dauer Widerstand leistet. Am haltbarsten sind farbloses Kaliglas oder künstlich gefärbte, z. B. blaue Gläser.

Fast alle farblosen Gläser ändern im Lichte ihre Farbe, indem sie mehr oder weniger gelb, grünlich, violett, purpurfarbig usw. werden. Diese Erscheinung beobachtete schon Faraday 1823[2]) und Splittberger 1839.[3]) Am ausführlichsten beschäftigte sich Gaffield seit 1863 mit diesem Gegenstande.[4]) Er fand, daß Fensterglas die oben erwähnten Farben schon nach einem Jahre zeigt und daß der Farbenton allmählich sehr dunkel wird.

Mit diesem Gegenstande beschäftigten sich noch Bontemps,[5]) Pelouze,[6]) Peligot.[7])

Rasch erkaltetes farbloses Kupfer- oder Goldglas wird durch lange Lichtwirkung, ähnlich wie beim sogenannten „Anlaufen durch

1) Vergl. Dammers Handb. d. anorgan. Chemie. 1894. II. 2, S. 760. — Ausführlich s. Phot. Korresp. 1891. S. 435 u. 487.

2) Poggend. Annal. Bd. 24, S. 387.

3) Philosoph. Magazin. 1849. Bd. 35, S. 439.

4) Jahresber. d. Chemie. 1867. S. 108; 1872. S. 131; Phot. Mitt. 1867. Bd. 3, S. 149; Phot. Korr. 1877. S. 65.

5) Philosoph. Magazin. 1849. Bd. 35, S. 439.

6) Annal. chem. phys. 1867. [4] Bd. 10, S. 194.

7) Pelligot, Le Verre, son histoire usw. 1877. S. 49.

Wärme", rot, ohne daß in einem dieser Fälle eine chemische Änderung der Zusammensetzung einträte.[1])

Farblose, manganhaltige Gläser werden durch Sonnenlicht nach vielen Monaten, in sehr großen Höhen (4000 m über dem Meere) in dem daselbst an Ultraviolett reichem Sonnenlichte relativ rascher violett (Crookes,[2]) S. Avery).[3]) — Bei der Färbung im Lichte ist das Ultraviolett besonders wirksam. Bei Verwendung der an ultraviolettem Lichte reichen Quecksilberbogenlampe aus Quarzglas färben sich manganhaltige farblose Gläser schon nach $^1/_2$- bis 12stündiger Bestrahlung violett. Hinter Glimmer bleibt das Glas unverändert, weil dieser die brechbarsten Strahlen zurückhält; erhitzt man die im Lichte violett gefärbten Gläser bis zum Erweichen, so verschwindet die Farbe und läßt sich nach dem Abkühlen durch neue Bestrahlung wieder hervorrufen (Gehrke,[4]) Franz Fischer);[5]) ähnlich wirken Radium- und Röntgenstrahlen (Walter).

Molekulare Umwandlung verschiedener Schwefelmetalle im Lichte.

Viele Sulfide (Schwefelmetalle) gehen im Lichte in eine andere allotrope Modifikation über, wobei allerdings fraglich ist, ob nicht chemische Umsetzungsprozesse hierbei eine mehr oder weniger beachtenswerte Rolle spielen.

Das Schwefelquecksilber existiert in zwei Modifikationen, dem roten kristallinischen Zinnober und dem ebenso zusammengesetzten (Hg S) schwarzen Schwefelquecksilber, welche sich durch Erwärmen und chemische Agentien ineinander umwandeln lassen. Auch Licht beeinflußt diese Reaktion.

Zinnober (kristallinisches rotes Quecksilbersulfid) wird im Lichte allmählich schwarz (Vitruvius, Plinius),[6]) indem sich aus dem kristallinischen roten nunmehr schwarzes amorphes Quecksilbersulfid bildet. Auf nassem Wege bereiteter Zinnober erleidet diese Veränderung rascher als sublimierter; unter alkalischer Lösung erfolgt die Schwärzung sehr rasch, langsamer unter Wasser, nicht unter Salpetersäure (Heumann,[7]) Böttger).[8])

1) Knapp, Dingl. polytechn. Journ. Bd. 201, S. 144.
2) Proc. Royal Soc. London 1905; Brit. Journ. of Phot. 1905. S. 230.
3) Chem. Zentralbl. 1905. II, S. 944.
4) Gehrke (Physik. Zeitschr. 1904. S. 673).
5) Physik. Zeitschr. 1905. S. 217; Eders Jahrb. f. Phot. 1905. S. 325.
6) Vergl. Eders „Geschichte d. Photographie". 1905. (Bd. I dieses Handbuchs).
7) Chem. Zentralbl. 1874. S. 418.
8) Ibid. 1875. S. 291.

Jede Art von rotem (kristallinischen) Zinnober geht im Lichte allmählich in amorphen schwarzen über (Alsberg),[1]) jedoch scheint der auf nassem Wege gewonnene Zinnober im Lichte weniger beständig zu sein, als der sublimierte. Gewisse Veränderungen begünstigen diese Schwärzung im Lichte, namentlich metallisches Quecksilber (Alsberg) oder alkalische Flüssigkeiten (Schrötter).

Während das Licht die Tendenz hat, das rote Schwefelquecksilber in schwarzes zu verwandeln, soll nach Schrötter Schwefel und Quecksilber beim Schütteln im Dunklen sich zu schwarzem, im Lichte geschüttelt zu rotem Zinnober vereinigen.

Man faßt diesen Prozeß meistens als Modifikationsänderung auf. Jedoch hob Heumann[2]) hervor, daß der im Lichte schwarz gewordene Zinnober sich durch Erwärmen nicht zurückverwandeln läßt, im Gegenteil wird die Schwärzung dadurch befördert. Er meint, daß hier nicht, wie Berzelius annimmt, eine Polymerisation vorliegt, sondern chemische Zersetzung. Ein weiteres Moment hierfür glaubt Heumann darin erblicken zu können, daß die Umwandlung von einer Spur Feuchtigkeit abhängt, und daß dieselbe unter Säuregas nicht, unter Alkalien aber schneller erfolgt als unter Wasser.

Eine Emulsion von Quecksilbersulfid (Zinnober) in Gelatine stellte Lüppo-Cramer[3]) durch Mischen von Fixiernatron und Quecksilberchlorid her; sie wurde gewaschen, auf Glas aufgetragen und getrocknet. Im Tageslichte färbt sich die hellbräunliche Schicht dunkler, aber wahrscheinlich bildet sich kein metallisches Quecksilber, weil der Farmersche Abschwächer (Fixiernatron und Ferricyankaliumlösung) die Dunkelfärbung nicht beseitigt. Das Lichtbild auf solcher Schwefelquecksilberemulsion läßt sich durch physikalische photographische Silberentwickler (saure Metollösung und Silbernitrat) deutlich entwickeln, indem der Silberniederschlag nur vom belichteten Quecksilbersulfid angezogen wird. Chemische Entwickler, wie Amidol, waren aber ohne Wirkung.

Schwefelarsen und Schwefelantimon. Durchsichtiger natürlicher roter Realgar (Schwefelarsen) verliert in der Sonne die Durchsichtigkeit und bedeckt sich mit einem gelben Beschlag (Sage).[4]) Rot-

1) Chem. Zentralbl. 1871. S. 338. — Alsberg hält es für unentschieden, ob der Zinnober beim Belichten bloß durch Modifikationsänderung schwarz wird, oder ob nicht vielleicht sich Sulfür und Schwefel bilde.

2) Heumann (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874. Bd. 7, S. 750).

3) Eders Jahrb. f. Phot. 1903. S. 38.

4) Scherers Journ. Bd. 10, S. 115.

spießglanzerz (Antimonblende) soll vorzugsweise an den vom Lichte getroffenen Stellen undurchsichtig werden.[1])

Änderung des molekularen Gefüges von Jodiden. Modifikationsänderung von Silberjodid im Lichte.

Quecksilberjodid. Die gelbe A-Form wird beim Druck und Belichtung rot unter Wärmeabgabe.[2]) Die rote B-Form wird beim Erhitzen wieder gelb. Aus Lösungen wird die gelbe Modifikation gefällt, welche sich rasch in die rote Modifikation umwandelt. Die spezifischen Wärmen sind nach W. Schwarz:[3]) A 0,0422, B 0,0413. (Vergl. über Quecksilberjodid-Gelatineemulsion: Lüppo-Cramer S. 26.)

Die amorphe Fällung von Zinnjodür (SnJ_2) wird im Lichte kristallinisch und zeigt rubinrote Nadeln (Warden).[4])

Jodsilberkristalle (aus Jodwasserstoffsäure erhalten) färben (reduzieren) sich nicht im Lichte, aber zerfallen schnell zu Pulver. Brom- und Chlorsilberkristalle ändern ebenfalls ihre Struktur, werden trübe und verlieren ihren Glanz. Zu diesen Prozessen ist eine beträchtliche Anfangswirkung des Lichtes notwendig. Diese mechanischen Veränderungen der Silbersalze erfolgen am stärksten, wenn durch gewisse Zusätze die chemische Lichtempfindlichkeit (Reduzierbarkeit) aufgehoben oder geschwächt ist (Schultz-Sellack).[5]) Auch H. Scholl bestätigt, daß reines Jodsilber im Lichte eine Trübung erfährt, erklärt dies aber durch abwechselnde chemische Zersetzung und Neubildung des Jodsilbers (s. weiter unten).

Eine mit Jod geräucherte Silberplatte erleidet durch Lichtwirkung eine bedeutende Änderung der Struktur, indem die Jodsilberschicht zuvor dem Reiben Widerstand leistet, nachher sich pulverig abreißen läßt (Donné).[6]) Ähnlich verhält sich ein jodierter Glasspiegel (Schultz-Sellack).[7])

Die amorphe und kristallinische Modifikation des Jodsilbers besitzen ganz verschiedene Bildungswärmen und also auch verschiedene Zersetzungsspannungen, z. B. für Jodsilber beträgt die Differenz der Potentiale zwischen beiden Modifikationen 0,33 Volt.[8])

1) Eders Geschichte d. Phot. 1905. 3. Aufl. S. 140.
2) Weber (Poggend. Annal. d. Physik. Bd. 10, S. 127).
3) W. Schwarz, Preisarbeit. Göttingen 1892.
4) Chem. Zentralbl. 1897. S. 456.
5) Poggend. Annal. d. Physik. Bd. 143. S. 439.
6) Compt. rend. 9, S. 376.
7) Poggend. Annal. d. Physik. Bd. 143, S. 439.
8) Mott (Chem. Zentralbl. 1904. II, S. 936).

Photokristallisation und orientierende Wirkung des Lichtes beim Sublimieren.

Den Einfluß des Lichtes auf den Kristallisationsprozeß bemerkte Petit 1722; er fand, daß die Auflösung von Salpeter und Salmiak im Sonnenschein schönere Kristallvegetationen gebe, als im Schatten; Chaptal bemerkte 1788, daß besonders die metallischen Salze an der dem Lichte zugewendeten Seite vegetieren; Dorthes fand 1790, daß Kampfer in verschlossenen Flaschen besonders an den Wänden, welche dem Lichte zugewendet sind, sublimiert; ähnlich verhält sich Jod, Wasserdampf usw.[1])

Kristallisation und Sublimation von Kampfer findet hauptsächlich an der vom Licht getroffenen Glasseite statt. Nach K. Schaum soll diese vermeintliche heliotrope Sublimation ausbleiben, wenn die Gefäße vor Luftströmungen geschützt sind.[2])

P. N. Raikow dagegen bestätigt die orientierende Wirkung des Lichtes auf die Sublimation an der Sonne. Er hatte mit Jod, Naphthalin, Kampfer, Benzoësäure, Paraldehyd, Perchloräthan, Phthalsäureanhydrid u. a. Sublimierungsversuche in Scheiblerschen Exsikkatoren vorgenommen, welche teilweise mit Asphaltlack lichtundurchdringlich gemacht worden waren. Sonnenlicht hat den unverkennbaren Einfluß, daß das Sublimat sich an demjenigen Wandteile des Sublimationsgefäßes niedersetzt, welcher am stärksten belichtet ist, obgleich derselbe nicht den kältesten Teil des Gefäßes repräsentiert. Das Sonnenlicht scheint somit auf sublimierende Körper auf diese Weise zu wirken, daß eine Anziehung der in Dampfform vorhandenen Moleküle durch das Licht stattfindet. Es muß danach also ein dem Heliotropismus der Pflanzen analoger Heliotropismus der Kristallwelt resp. der ihren Aggregatzustand wechselnden Moleküle vorhanden sein, eine Tatsache, die auch für die Erklärung mancher Vorgänge organischen Lebens nicht ohne Bedeutung sein wird.[3])

Ultraviolettes Licht löst in einem Dampfstrahle Kondensation und Nebelkornbildung aus; Glas und Glimmer heben die Wirkung auf (Lenard).[4]) (Vergl. Ionisieren von Gasen an den verschiedenen Stellen dieses Werkes.)

Die geraden rhombischen Säulen des Nickelsulfats zeigen sich nach der Einwirkung des Sonnenlichtes aus Quadratoktaëdern zu-

---

1) Vergl. Eders Geschichte d. Phot. 3. Aufl. 1905. Bd. I dieses Handbuchs.
2) Jahrb. f. Phot. 1902. S. 465.
3) Chem. Zentralbl. 1902. Bd. 2, S. 1392; Jahrb. f. Phot. 1903. S. 406.
4) Annal. d. Physik. 1900. S. 486.

sammengesetzt; auch die Kristalle von selensaurem Zinkoxyd ändern in der Sonne ihre Kristallform (Mitscherlich).[1])

Über die Zerlegung von kristallisiertem Nickelsulfat ($NiSO_4 \cdot 7 H_2O$) durch Lichtwirkung stellte Dobroserdow[2]) Versuche an. Entgegen der Angabe, daß $NiSO_4 \cdot 7 H_2O$ sich unter der Einwirkung von Licht zerlegt, wobei sich seine durchsichtigen, smaragdgrünen Kristalle stellenweise trüben, bleichen und schließlich in Kristalle mit sechs Molekülen Wasser übergehen, behauptet derselbe, daß die beschriebenen Umwandlungen ein durch Luft bewirkter Verwitterungsprozeß seien, der auch in vollständiger Dunkelheit vor sich geht. Ebenso unterbleibt jede Veränderung, wenn die Kristalle das Gefäß vollkommen erfüllen und es luftdicht verschlossen ist.

Viele Kristalle und Mineralien werden durch Lichtwirkung in ihrer Molekularstruktur energisch geändert. Der Hyazinth verliert im Lichte Glanz und Farbe (Richter).[3])

Hellrote Kristalle von Hyazinth nehmen im Sonnenlichte sehr schnell eine rotbraune Farbe an (Michel).[4]) Auch farbige saphirblaue Achate ändern sich im Lichte (Dutrembley du May).[5]) Grüner Feldspat (Amazonenstein) aus Annaberg (Schweden) wird im Lichte nach Erdmann dunkler grün.[6]) (Über Realgar und Rotspießglanz s. S. 104.)

Geschliffene gelbe Diamanten werden bei mehrstündigem Belichten mit violettem Lichte bräunlich und der Stein wird unansehnlich. Nach mehreren Stunden aber stellt sich von selbst die ursprüngliche gelbe Farbe und der Glanz wieder ein (Chaumet).[7])

In neuerer Zeit wurde beobachtet, daß die in Südafrika gefundenen „rauchigen" Diamanten fast immer in Stücke zerfallen, wenn man sie dem Lichte aussetzt. Man versuchte verschiedene Mittel, um sie zu erhalten, jedoch ohne Erfolg.[8])

Rubine von Birma zeigen im violetten Lichte starke Fluoreszenz, solche von Siam aber nur schwache; erstere haben viel höheren Handelswert, weshalb diese Probe praktische Bedeutung besitzt (Chaumet).

Über Lichterscheinungen während der Kristallisation wurden zahlreiche Beobachtungen angestellt; chemische Verbindungen (z. B. Kaliumsulfat, Fluornatrium, arsenige Säure) zeigen, wenn sie aus ihrer Auflösung in Wasser kristallisieren, oft ein lebhaft funkelndes Leuchten (im Finstern wahrnehmbare blitzartige Funken),

---

1) Poggend. Annal. d. Physik. Bd. 6, S. 19; Bd. 12, S. 144.
2) Beibl. z. d. Annal. d. Physik. Bd. 25, S. 132; Jahrb. f. Phot. 1902. S. 466.
3) Poggend. Annal. d. Physik. Bd. 24, S. 386.
4) Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1887. S. 441.
5) Ibid. S. 147.
6) Naturforscher 1882. S. 472.
7) Compt. rend. 1902; Jahrb. f. Phot. 1903. S. 406.
8) Jahrb. f. Phot. 1893. S. 369.

[redacted]

ebenso die aus Dampfform in Kristallgestalt (beim Sublimationsprozeß) übergehende Benzoesäure.[1] Nach *Bandrowski* leuchtet besonders schön eine in der Hitze hergestellte Lösung von 15 g arseniger Säure in 150 ccm zehn- bis zwölfprozentiger Salzsäure; wenn beim Erkalten sich Kristalle abzuscheiden beginnen, treten Funken in der Flüssigkeit auf, die von scharfen kurzen Geräuschen, ähnlich denen elektrischer Entladungen, begleitet sind. Schüttelt man die kristallisierende Lösung oder stellt sie in kaltes Wasser, so nehmen die Funken so zu, daß es den Eindruck macht, als ob die Lösung unter Funkensprühen kochte. Auch Chlorkalium und Chlornatrium phosphoreszieren, wenn sie aus ihren wässerigen Lösungen durch Salzsäure oder Alkohol niedergeschlagen werden. Das Spektrum des Phosphoreszenzlichtes ist kontinuierlich.[2])

Über Lichterscheinungen beim Entwickeln und Fixieren photographischer Bromsilbergelatineplatten s. Kapitel „Phosphoreszenz".

Photo-Isomerisation und Photopolymerisation organischer Verbindungen siehe später im Kapitel über „Kohlenstoffverbindungen".

---

1) Vergl. die ältere Literatur: *Gmelin*, Handbuch d. Chemie. 5. Aufl. 1852. Bd. I, S. 191.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 17, S. 234; *Meyers* Jahrb. f. Chemie. 1896. Seite 43.

DREIUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

EINZELBESCHREIBUNG PHOTOCHEMISCHER VERBINDUNGEN UND ZERSETZUNGEN.

Unter dem Einflusse des Lichtes werden häufig chemische Zersetzungen befördert, andererseits aber auch in sehr vielen Fällen die chemische Vereinigung zweier oder mehrerer chemischer Grundstoffe begünstigt. Dies wurde bereits bei der Besprechung der Photolyse und Photosynthese (s. S. 21 und 22) besprochen.

Das Licht spaltet mitunter eine Verbindung glatt in ihre Bestandteile, wie z. B. Jodwasserstoffgas in Jod und Wasserstoff; in zahlreichen Fällen aber verlaufen die photochemischen Zersetzungen in komplizierterer Weise, indem Doppelzersetzungen stattfinden oder indem die Spaltungsprodukte sich mit anderen vorhandenen Substanzen vereinigen, so daß gewissermaßen Zersetzungen und Verbindungen gleichzeitig vor sich gehen, weshalb in dieser Gruppe von Lichtreaktionen sehr verschiedenartige Umsetzungsprozesse zusammengefaßt sind.

Der größeren Übersichtlichkeit halber sollen hier die wichtigsten der bisher bekannt gewordenen photochemischen Prozesse der einen oder der anderen Art nicht separat aufgezählt werden, sondern es werden die zu einem Element gehörigen Verbindungen oder Zersetzungen zusammenfassend beschrieben werden.

Es sei hierbei erwähnt, daß ein Teil der hierher gehörigen photochemischen Reaktionen bereits in den vorhergehenden Kapiteln erörtert wurde.

1. Photochemisches Verhalten des Sauerstoffs und Beförderung der Oxydationen durch Lichtwirkung im allgemeinen.

Der Einfluß des Lichtes auf Sauerstoff und verschiedene direkte Oxydationen[1]) wurde bereits auf S. 111 erwähnt. Andere Oxydationen

1) Diejenigen Oxydationserscheinungen, welche unter Mitwirkung des gasförmigen Sauerstoffs vor sich gehen, nennt man gewöhnlich „Autoxydation". (Vgl. Engler und Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation. 1904.)

[redacted]

unorganischer und namentlich organischer Verbindungen werden weiter unten besprochen werden.

Die **Bildung von Ozon beim Belichten von Sauerstoff** mit ultraviolettem Lichte s. S. 109.

2. Einfluß des Wassers auf die photochemischen Reaktionen.[1])

Viele photochemische Prozesse verlaufen bei Gegenwart von tropfbarflüssigem Wasser oder Feuchtigkeit rascher als in völlig trockenem Zustande. Wir wollen dies an einigen interessanten, in der Fachliteratur nachgewiesenen Beispielen zeigen. Man weiß z. B. vom Chlorknallgas (d. i. ein Gemisch von Chlor und Wasserstoffgas), daß es in völlig trockenem Zustande sehr wenig (nach Ansicht mancher Forscher so gut wie gar nicht) lichtempfindlich ist, während eine Spur Feuchtigkeit die Reaktionsgeschwindigkeit sehr bedeutend erhöht. Wasserfreies Kupferchlorür ist unempfindlich gegen Licht, während es nach dem Befeuchten mit Wasser im Lichte rasch violettbraun wird — ein Beispiel dafür, daß in manchen Fällen die Anwesenheit von Wasser für den Eintritt der Lichtreaktion notwendig ist.

Auch reines, völlig trockenes Chlorsilber ist (nach Baker) unempfindlich gegen Licht und schwärzt sich nicht oder nur sehr langsam.[2]) Befeuchten mit Wasser erhöht den Schwärzungsprozeß des Chlorsilbers in starkem Grade.

Weil bei diesen Prozessen schon minimale Spuren von Feuchtigkeit das Verhalten der lichtempfindlichen Substanz beeinflussen, so ist bei „lufttrockenen“ Stoffen zu beachten, daß ihnen hygroskopisch mehr oder weniger Luftfeuchtigkeit anhaftet. Auch das Trocknen des Chlorsilbers in einem Exsikkator über Schwefelsäure genügt nicht zur völligen Beseitigung der letzten Spuren von Feuchtigkeit und zum Aufheben der Lichtempfindlichkeit; man muß vielmehr das Chlorsilber im luftleeren Raum über Phosphorpentoxyd trocknen und eventuell den Austrocknungsprozeß durch gelindes Erwärmen unterstützen; erst dann wird die Verminderung der Lichtempfindlichkeit deutlich bemerkbar.

Auch beim Auskopierprozeß mit Chlorsilberkollodiumpapier verhindert das völlige Austrocknen der Schichten das Entstehen kräftiger Schwärzen in den Kopien.

Beim nassen Jodsilberkollodium mit Entwicklung, wie es die Reproduktionsphotographen gebrauchen, ist die Feuchtigkeit in der

---

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1905. S. 49.

2) H. W. Vogel (1863) hielt völlig trockenes Chlorsilber, sowie geschmolzenes noch für etwas lichtempfindlich.

mit Silbernitratlösung getränkten Jodsilberschicht von größtem Einflusse auf die Empfindlichkeit; trockene Kollodiumplatten verhalten sich ungünstiger, insbesondere auch deshalb, weil die Durchdringlichkeit gegen die Entwicklerflüssigkeiten in trockenen Kollodiumschichten sehr herabgesetzt ist. Dagegen ist Jod-, Brom- und Chlorsilberpapier bei physikalischer Entwicklung in lufttrockenem Zustande fast ebenso empfindlich, wie nach dem Befeuchten mit Wasser (H. W. Vogel).[1]) Wird Bromsilber oder Chlorsilber in Gelatine emulsioniert, so schadet das Trocknen an der Luft keineswegs der Lichtempfindlichkeit. Ja sogar völlig getrocknete (im Vakuum, über Phosphorpentoxyd) Bromsilbertrockenplatten sind immer noch in hohem Grade lichtempfindlich; in diesem Falle macht die Anwesenheit der Gelatine, welche die Bestandteile des Wassers enthält, die weitere Gegenwart von Feuchtigkeit entbehrlich.

In der überwiegend großen Anzahl photographischer Prozesse ist ein kleiner Anteil von Feuchtigkeit sogar sehr förderlich — auch bei jenen Kopierverfahren, in welchen die Bilderzeugung durch sekundäre Reaktion entsteht, z. B. beim Platindruck. Es ist bemerkenswert, daß Ferrioxalatpapier in völlig trockener Luft nicht merklich weniger lichtempfindlich ist als in feuchter Luft; aber bei der sekundären Reaktion mit Platinsalzen kommt die beschleunigende Wirkung der Feuchtigkeit deutlich zur Geltung. Bei den direkten Platin-Auskopierverfahren werden Gemische von Ammoniumferrioxalat mit Platinchlorür auf Papier unter einem Negativ belichtet, wobei Ammoniumferrooxalat entsteht, welches in relativ trockener atmosphärischer Luft das Platinsalz kaum merklich reduziert. Haucht man aber auf das Bild oder setzt es den Dämpfen von warmem Wasser aus, so tritt sofortige Schwärzung des Bildes (Ausscheidung von Platin) ein (siehe dieses Handbuch, Bd. 4 „Platinotypie").

Immerhin kann man im allgemeinen die Regel gelten lassen, daß Wasser die photochemischen Reaktionen beschleunigt.[2])

Es gibt jedoch auch Ausnahmen von dieser Regel. Manche lichtempfindliche Gemische sind aber bei Gegenwart von tropfbarflüssigem Wasser auffallend weniger lichtempfindlich, viel weniger als in lufttrockenem Zustande. Ein interessantes Beispiel dieser Art ist das in der Photographie so eminent wichtige Gemisch

---

1) H. W. Vogel, Über das Verhalten des Chlor-, Brom- und Jodsilbers im Licht. 1863. S. 41.

2) A. Müller machte den Versuch, alle photographischen Prozesse auf eine Lichtempfindlichkeit des Wassers resp. Spaltung in seine Bestandteile zurückzuführen (Müller, Die chemischen Wirkungen des Lichtes auf Wasser. Zürich 1870); er führte jedoch seine Theorie einseitig durch.

von Kaliumbichromat und Leim (in Form von Pigmentpapier usw.), welches in wässeriger Lösung oder auch in dem in Wasser gequollenen Zustande äußerst wenig lichtempfindlich ist, in trockenem Zustande aber an Lichtempfindlichkeit mit dem Chlorsilberpapier wetteifert. Jedoch kann man den im Lichte veränderten Chromatleim, welcher stabile Zersetzungsprodukte (Übergang der Chromate zu Chromdioxyd) enthält, später mit Wasser behandeln, ohne daß die photochemische Reaktion dadurch rückgängig gemacht würde.

In gewissen Ausnahmsfällen kann aber das Wasser photochemische Zersetzungen, welche sich in lufttrockenen Schichten abspielten, wieder rückgängig machen.

Ein interessantes Verhalten gegen Licht und Wasser zeigen nach den bemerkenswerten Untersuchungen Lüppo-Cramers[1]) das Quecksilberjodür, sowie das Quecksilberjodid in Form von Gelatineemulsion; sie werden in lufttrockenem Zustande am Lichte dunkel gefärbt (Abspaltung von ein wenig Jod); tropft man Wasser auf die Schichten, so wird die Dunkelfärbung momentan zum Verschwinden gebracht und die ursprüngliche Farbe wieder hergestellt. Jodsilber (mit überschüssigem löslichen Alkalijodid hergestellt und dann gewaschen) in Form von Gelatineemulsion oder in Kollodium verhält sich ähnlich: es wird im Lichte dunkel, und Wasser stellt die gelbe Farbe im Finstern rasch her (Lüppo-Cramer).[1]) In diesen Fällen erzwingt das Licht in den lufttrockenen Stoffen eine chemische Zersetzung, wobei die Spaltungsprodukte im labilen Gleichgewicht stehen, im Finstern mehrere Stunden oder Tage oder länger zur Wiedervereinigung brauchen, während Wasser (wahrscheinlich durch Ionenreaktion) diesen Prozeß enorm beschleunigt und dem Effekt des Lichtes entgegenwirkt (Lüppo-Cramer).[2])

Anders verhalten sich Chlorsilber- oder Bromsilbergelatine, welche das Lichtbild unverändert (auch beim starken Benetzen mit Wasser) festhalten, da das Licht bei diesen Verbindungen stabile Spaltungsprodukte erzeugt; es hängt in diesen Fällen (beim $AgCl$, $AgBr$, AgJ) somit von der Natur des Haloids ab, wie die Reaktion unter dem Einfluß des Wassers verläuft.

Die Elemente des Wassers beteiligen sich vielfach bei photochemischen Prozessen, indem das Wasser unter dem Einflusse des Lichtes bei Gegenwart reaktionsfähiger Stoffe zersetzt wird und sein Wasserstoff und Sauerstoff getrennt einer Reaktion zugeführt wird.

Über die Ionenreaktion wässeriger Lösungen s. S. 78.

1) Phot. Korresp. 1903. S. 111; 1904. S. 403.

2) Ibid. 1904. S. 404.

3. Wasserstoffsuperoxyd.

Die wässerige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd (H_2O_2) erleidet beim langen Aufbewahren eine durch Licht beschleunigte Zersetzung in Sauerstoff und Wasser ($H_2O_2 = H_2O + O$), während die Haltbarkeit im Dunklen eine viel bessere ist (Downes und Blunt).[1]) Kleine Verunreinigungen verschiedener Art beeinflussen wesentlich die Haltbarkeit des Wasserstoffsuperoxyds.

Nach D'Arcy[2]) wirkt Licht als Beschleuniger der Reaktionsgeschwindigkeit. Während der Zersetzung vermag eine Oberfläche von Wasserstoffsuperoxyd negative elektrische Ladungen stärker zu zerstreuen, als eine Wasseroberfläche. Ein Einfluß auf die Zerstreuung positiver elektrischer Ladungen tritt nicht hervor. D'Arcy glaubt, daß die in der Luft enthaltenen Ionen, welche die Entladung negativ geladener Körper bewirken, herrühren von der Zersetzung des elektrisch neutralen Wasserstoffsuperoxyds in positiv geladenes Wasser und negativ geladenen Sauerstoff. Wasserstoffsuperoxyd bildet sich in Form ungeladener Tröpfchen nach Wilson durch die Einwirkung von ultraviolettem Lichte auf feuchten Sauerstoff.

Zusatz von Blutlaugensalzen (Ferro- und Ferricyankalium) erhöhen die Lichtempfindlichkeit des Wasserstoffsuperoxyds: Bei gleichzeitiger Gegenwart von Ferro- und Ferricyankalium übt das Licht eine äußerst stark beschleunigende Wirkung auf die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds aus, wobei die Erscheinung der photochemischen Induktion auftritt, vielleicht weil im Lichte ein kolloidaler Katalysator entsteht, dessen Wirkung im Dunkeln anhält. Die Geschwindigkeit der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds folgt einer logarithmischen Gleichung (Kistiakowsky).[3]) (Vergl. S. 76.)

Zerlegt man Wasserstoffsuperoxyd durch fein zerteiltes Platin, so übt Belichtung keinen merklichen Einfluß auf die Zerlegung des H_2O_2 in H_2O und O aus.[4])

Wasserstoffsuperoxyd bildet sich häufig als sekundäres Produkt bei Oxydationsvorgängen (s. S. 114), sei es mit oder ohne Lichtwirkung. — Da Wasserstoffsuperoxyd in gelöster Form sowie in seinen Ausdünstungen auf Bromsilbergelatine eine Art photographischer Wirkung gibt (Schwärzung der von H_2O_2 getroffenen Stellen durch photographische Entwickler, selbst wenn das Licht hierbei ganz ferngehalten wurde), so tritt er bei manchen photographischen Prozessen

---

1) Beibl. z. d. Annal. d. Physik. 1881. S. 286; Nature Bd. 20, S. 521.

2) Jahrb. f. Phot. 1902. S. 465; Chem. Zentralbl. 1902. I, S. 295.

3) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1900. Bd. 35, S. 431.

4) Bredig und Müller von Berneck (Zeitschr. f. physik. Chemie. 1899. Bd. 31, S. 323). — L. Liebermann fand, daß bei der Katalyse von Wasserstoffsuperoxyd durch kolloidale Platinlösung (nicht aber durch die Fermente des Malzauszuges) aktiver Sauerstoff ausgeschieden wird, wie die Reaktionen mit Jodkaliumstärkelösung zeigen. (Pflüg. Arch. 1904. Bd. 104, S. 176; Physik.-chem. Zentralbl. 1904. S. 735.)

[redacted]

störend auf;[1]) in anderen Fällen gründet man photographische Prozesse darauf, insbesondere die Katatypie.[2])

Man hat die Eigenschaft des Lichtes, Bakterien zu töten (vgl. Marshall Ward, Phot. News. 1894. S. 325, 340, 357 u. 371 und andere Abhandlungen verschiedener Forscher), auf die Tatsache zurückgeführt, daß Ozon und Wasserstoffsuperoxyd einen schädlichen Einfluß auf Bakterien haben; diese Stoffe aber entwickeln sich bei der Belichtung kurzwelligen Lichtes aus gewissen organischen Verbindungen (s. S. 113 und 114), so daß D'Arcy und Hardy die bakterientötende Wirkung des Lichtes auf eine sekundäre Wirkung des beim Belichten entstehenden Ozons und Wasserstoffsuperoxyds zurückführen[3]) [worin dieselben aber wohl zu weit gehen (Eder)]. Bringt man Schimmelpilze oder Fibrinpartikelchen in reines Wasserstoffsuperoxyd, so kann man unter dem Einflusse ultravioletten Lichtes eine lebhafte Vermehrung der aufsteigenden Bläschen mit dem Mikroskop konstatieren (Hertel).[4])

Auch E. Hertel spricht die Vermutung aus, daß das Wasserstoffsuperoxyd durch die Belichtung katalytisch gespalten werde, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich erhöht werde, wenn die Spaltung durch einen notorisch katalytisch wirkenden Körper schon begonnen wurde. Er wies darauf namentlich mit Bezug auf die Beeinflussung des Organismus durch Licht, speziell durch ultraviolettes Licht hin.[5])

Kleine Mengen von Wasserstoffsuperoxyd sind auf Bromsilbergelatineplatten aktiv und machen das Br Ag entwicklungsfähig. Die Reaktionsgrenze für die Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Bromsilber ist nach Russell (1899) 10^{-6} g, also 0,000001 g; nach Precht und Otsuki[6]) sogar nur 0,000000003 g. Die Reaktion ist somit von außerordentlicher Empfindlichkeit.

4. Vereinigung von Chlor und Wasserstoff im Lichte.

Chlor und Wasserstoff vereinigen sich im Lichte zu Chlorwasserstoff; die Reaktion ist exotherm (s. S. 61) und es wird viel Wärme hierbei frei; bei grellem Sonnenlichte erfolgt heftige Verpuffung (Gay-Lussac und Thénard 1811),[7]) weshalb man dieses Gemisch gewöhnlich „Chlorknallgas" nennt. Diese Reaktion wird durch Licht verursacht und nicht nur durch Lichtwirkung beschleunigt; sie hört auf, wenn man die Lichtquelle entfernt (s. Induktion und Deduktion S. 51).

---

1) Siehe Bd. III dieses Werkes: „Rusell-Effekt" S. 91, 440 u. 824.

2) Siehe Ostwald-Gros: Katatypie. (Vergl. Eders Jahrb. f. Phot. 1903. S. 519 u. 522; 1904. S. 88 u. 485; 1905. S. 451.)

3) Journal of Physiologie. 1894. S. 390; Liesegangs photochemische Studien. 1895. II, S. 22).

4) Eders Jahrb. f. Phot. 1905. S. 78.

5) Zeitschr. f. allgem. Physiologie. 1904. Bd. 4, 1. Heft.

6) Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 52, S. 236.

7) Vergl. Eder, Gesch. d. Phot. 3. Aufl. 1905. S. 115.

Die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff erfolgt hinter blauem, aber nicht hinter rotem Glase (Seebeck); sie wird auch bewirkt vom Lichte des indianischen Weißfeuers, von Steinkohlengas, Kohlenoxydgas (Bunsen und Roscoë),[1] vom Drummondschen Kalklicht,[2]) vom elektrischen Licht (Brande),[3]) vom Magnesiumlicht (Lallemand,[3]) Schrötter),[3]) vom Schwefelkohlenstoff-Stickoxydlicht (Hofmann),[4]) und zwar von allen Lichtquellen, welche genügend reich an kurzwelligen (blauen, violetten und ultravioletten) Strahlen sind.

Eine mechanische Mischung von Wasserstoff und Chlor, wie sie die Elektrolyse des Chlorwasserstoffs liefert, läßt sich bei sorgfältigem Ausschluß des Lichtes beliebig lange aufbewahren, ohne die geringste Veränderung zu erleiden. Unter dem Einflusse des gewöhnlichen zerstreuten Tageslichtes vollendet sich der Übergang der mechanischen Mischung in die chemische Verbindung im Verlauf von wenigen Stunden. Direktes Sonnenlicht, sowie gewisse künstliche Lichtquellen bewirken die Umwandlung augenblicklich; die Verbindung erfolgt alsdann unter heftiger Explosion, welche nicht selten die Gefäße zertrümmert. Endlich läßt sich die augenblickliche Vereinigung auch noch durch Annäherung eines brennenden Körpers oder durch das Überspringen des elektrischen Funkens bewerkstelligen. Auch in diesen Fällen findet sie unter heftiger Explosion statt.[5])

Die photochemische Synthese der Chlorwasserstoffsäure kann als Vorlesungsversuch hübsch demonstriert werden (vergl. Roscoë und Schorlemmer, Ausführl. Lehrb. d. Chemie. 1877. Bd. 1, S. 110; Hofmann, Einleitung in die moderne Chemie. 5. Aufl. 1871. S. 54).

Um diese Eigenschaft des Chlorknallgases in einem Vorlesungsversuch zu zeigen, geht man (nach Roscoë)[6]) in folgender Weise vor:

Nachdem ein Kölbchen aus dünnem Glas über warmem Wasser halb mit Chlor und dann mit Wasserstoff gefüllt wurde, verkorkt man es und bringt es entweder in das Sonnenlicht oder setzt es der glänzenden Flamme von brennendem Magnesiumdraht aus, wodurch das Fläschchen unter Explosion und Auftreten von Salzsäuredämpfen zertrümmert wird. Viel besser aber verwendet man zu diesem Versuche ein Gemisch von genau gleichen Raumteilen Wasserstoffs und Chlors, welches man durch elektrolytische Zersetzung von wässeriger Salzsäure erhält. Der Apparat, den man dazu benutzt, ist in Fig. 18 dargestellt. Das Glasgefäß *c* enthält ungefähr 120 cbm reiner 30 prozentiger Salzsäure; durch die Wandung gehen die beiden Pole, welche durch Kautschukstopfen

---

1) Poggend. Annal. d. Physik. Bd. 96, S. 373; Bd. 100, S. 43; Bd. 101, S. 275; Bd. 108, S. 193.
2) Ibid. Bd. 9, S. 171.
3) Jahresber. d. Chemie. 1865. S. 96.
4) Hofmann, Moderne Chemie. 4. Aufl. S. 55.
5) A. W. Hofmann, Einleitung in die moderne Chemie. 1871. S. 83.
6) Roscoë-Schorlemmer, Ausführl. Lehrb. d. Chemie. 1877. Bd. 1, S. 109.

[redacted]

befestigt sind und aus der harten Kohle bestehen, welche für das elektrische Licht verwendet wird. Der Apparat wird in einem verdunkelten Zimmer, das man mit einer Kerze oder einer kleinen Gasflamme beleuchtet, aufgestellt und die Pole mit 3 oder 4 Bunsenschen Elementen verbunden. Man beobachtet dann, daß anfangs sich nur Gas von dem negativen Pol entwickelt, welches Wasserstoff ist, während das Chlor, das sich am positiven Pol entwickeln sollte, im Wasser gelöst bleibt, bis die Flüssigkeit damit gesättigt ist. Nachdem die Entwicklung 2 bis 3 Stunden angedauert hat, werden genau gleiche Raumteile der zwei Gase frei, welchen weder Sauerstoff noch Oxyde des Chlors beigemischt sind.[1]) Das entweichende Gas wird in der kleinen Kugelröhre mit einigen Tropfen Wasser gewaschen, um Salzsäuredämpfe zurückzuhalten, und dann durch eine dünne Glaskugel von der Größe eines Hühnereies geleitet, welche man sich aus leicht schmelzbaren Glasröhren darstellt. Die beiden Enden der Röhre zieht man aus, so daß sie in der Mitte nicht dicker als 1 mm sind, nur das äußerste Ende läßt man etwas dicker, um es mit dem Apparate

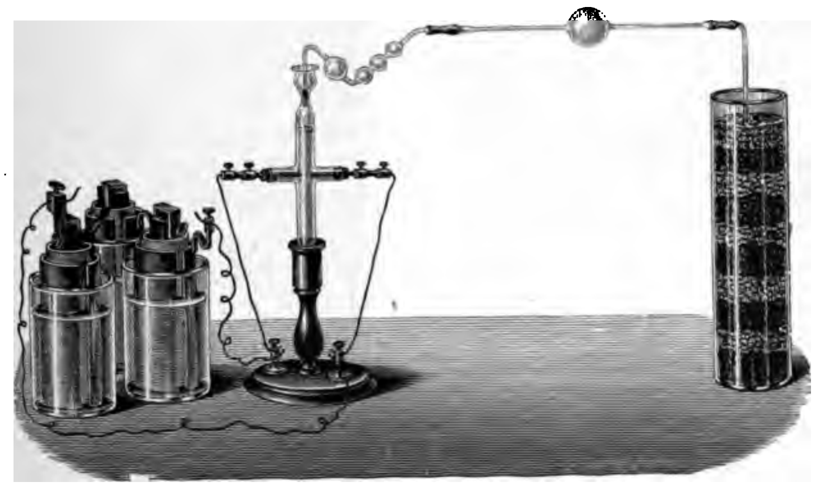


Fig. 18. Apparat zur Herstellung von Chlorknallgas.

durch dünne Kautschukröhrchen verbinden zu können; das andere Ende verbindet man ebenfalls auf dieselbe Weise mit einem Gefäße *D*, welches abwechselnd mit Schichten von Ätzkalk und Holzkohle gefüllt ist und dazu dient, das entweichende Chlor zu absorbieren. Wenn das Gas durch die Kugel während 10 Minuten gestrichen ist, wobei durch die Waschkugel gewöhnlich zwei Blasen in der Sekunde gehen, nimmt man die Kugel ab und verschließt die Kautschukröhren mit Stückchen eines Glasstabes und schmilzt dann den dünnsten Teil der Glasröhre zu, was leicht geschieht, indem man sie der Spitze einer kleinen Gasflamme nähert, wodurch sich das Glas erweicht, ohne glühend zu werden. Da aber bei der geringsten Überhitzung eine Explosion stattfinden kann, so ist es ratsam, bei dieser Operation die Kugel mit einem Tuche zu umwickeln. Auf diese Weise kann man in einem Tage viele solcher Kugeln mit Chlorknallgas füllen und sich noch die Arbeit erleichtern, wenn man eine Reihe von Kugeln durch Kautschukröhrchen verbindet und, nachdem das Gas längere Zeit, je nach der Anzahl der Kugeln, durchgestrichen ist, dieselben zu-

1) Roscoë (Ann. Chem. Pharm. Bd. 96, S. 357).

schmilzt. Um sicher zu sein, daß alle Kugeln, dem Lichte ausgesetzt, explodieren, numeriert man dieselben, und setzt die erste und letzte dem Lichte der Sonne oder des brennenden Magnesiums aus (Fig. 19). Explodieren diese, so ist man sicher, daß alle anderen es auch tun. Die oben angegebene Menge von Säure genügt zur Herstellung von 60 solcher Kugeln, welche sich im Dunkeln beliebig lange aufbewahren lassen.[1])

Rosenfeld gewinnt das zur Herstellung von Chlorknallgas erforderliche Gemenge von Cl und H durch Elektrolyse einer mit Kochsalz gesättigten Mischung von gleichen Raumteilen starker Salzsäure und Wasser bei 100 ° C.[2])

Das Maximum der Wirkung des Sonnenspektrums auf Chlorknallgas findet nach Favre und Silbermann[3]) im Indigoblau zwischen *G* und *H* statt. Bunsen und Roscoë fanden zwei Maxima in der Wirkung des Spektrums, eines zwischen *G* und *H*, dann nahm die Wirkung bis gegen *H* etwas ab, stieg bis zum zweiten bei der Linie *I* im Beginn des Ultravioletten, um dann im Ultraviolett allmählich abzunehmen; schon vor der Grenze des im Fluoreszenzlicht sichtbar werdenden Spektrums, sowie im Rot war die Wirkung unmerklich. Die Zeitdauer, bis die ersten Spuren photochemischer Wirkung (sogenannte photochemische Induktion) bemerkbar sind und ferner die Zeitdauer, bis das Maximum in jener Wirkung eintritt, ist je nach Umständen verschieden; die Zeit der Bestrahlung, welche notwendig ist, um die ersten Wirkungen resp. das Maximum der photochemischen Induktion hervorzubringen, ist von der Lichtintensität und der Länge der durchstrahlten Gassäule abhängig. Der unter dem Einflusse des Lichtes aufgehobene Verbindungswiderstand stellt sich sehr bald von selbst im Dunkeln wieder her. Der Widerstand der Verbindung von Chlor und Wasserstoff wird vermehrt durch fremde Gase; z. B. vermindert $^5/_{1000}$ Sauerstoff die Wirkung des Lichtes von 100 auf 9,7.

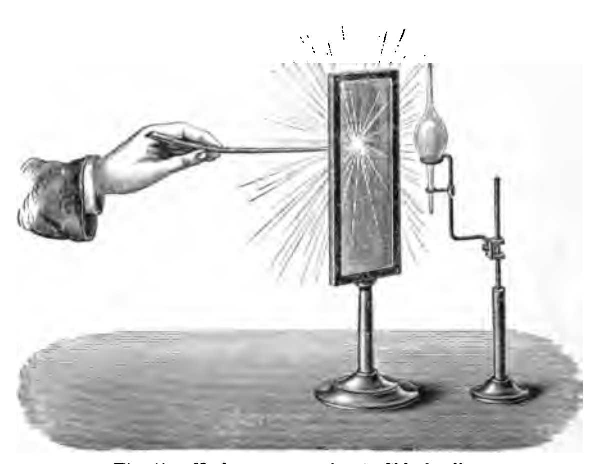


Fig. 19. Vorlesungsversuch mit Chlorknallgas.

1) Roscoë (Proceed. Manchester, Lit. and Phil. Soc. Februar 1865).

2) Dammer (Handb. d. anorgan. Chemie 1894. Bd. 1, S. 483); Berichte der deutsch. Chem. Ges. Bd. 20, S. 1154.

3) Ann. chem. phys. [3], 37, S. 297.

[redacted]

In einem normalen Chlorknallgasgemisch, worin neben der Wärmewirkung noch ein chemischer Effekt hervorgebracht wird, ist der Extinktionskoeffizient (für eine Leuchtgasflamme) = 0,00427, während er in einem anderen Chlorgemisch von gleicher Verdünnung, in welcher dieser chemische Effekt fehlt, nur 0.00289, also bei weitem weniger beträgt; die Differenz dieser Zahlen gibt den Extinktionskoeffizienten für diejenigen Strahlen allein, welche bei der chemischen Wirkung verbraucht werden. Diese Zahlen sind jedoch für die chemischen Strahlen verschiedener Lichtquellen sehr verschieden (Bunsen und Roscoë.[1]) (Vergl. S. 42.)

Die Lichtreaktion von Chlorknallgas folgt dem Massenwirkungsgesetz für homogene Systeme (Wildermann).[2]) (Vergl. S. 69.)

Bei der photochemischen Vereinigung von Chlor und Wasserstoff spielt die Temperatur eine große Rolle, indem sie bei —120° C. selbst im starken Sonnenlicht sich nicht verbinden (Castle und Brocky).[3])

Bei Chlorknallgas in seiner photochemischen Reaktion haben wir es nicht nur mit Chlor und Wasserstoff, sondern auch mit Wasserdampf zu tun, welcher in hohem Grade die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht; daneben tritt sofort nach Reaktionsbeginn Salzsäure auf und wahrscheinlich noch irgend eine Zwischensubstanz, vielleicht eine bei diesem Prozesse entstehende Sauerstoffverbindung des Chlors.

Beim Belichten des Gemisches von Chlor und Wasserstoff findet anfänglich eine Ausdehnung statt, eine „Initialexpansion" (s. Budde-Effekt, S. 115); die Reaktionsgeschwindigkeit ist im Anfange der Lichtwirkung gering und erreicht erst nach absehbarer Zeit ihren Maximalwert, es ist also eine deutliche „Induktionsperiode" vorhanden. Diese erste Phase der Vereinigung von Chlor und Wasserstoff ist eine Reaktion zwischen Chlor und Wasserdampf, wobei ein Zwischenprodukt entsteht oder eine Veränderung des Chlors selbst (s. S. 116). Die Entstehung eines Zwischenproduktes aus Chlor und Wasserdampf ist nach Bevan,[4]) Pringsheim[5]) und anderen sehr wahrscheinlich, da vollkommen trockene Gase (Cl_2 und H_2) sehr viel weniger lichtempfindlich sind.[6]) Die Natur dieses Zwischenproduktes ist nicht völlig aufgeklärt. Man nahm die Bildung einer intermediaten

---

1) Poggend. Ann. d. Physik 96, S. 373; 100, S. 43; 101, S. 275; 108, S. 193.
2) Beibl. z. d. Annal. d. Physik. 1903. S. 552; Jahrb. f. Phot. 1904. S. 345.
3) Chem. Zentralbl. 1898. I, S. 707; Eders Jahrb. f. Phot. 1898. S. 467.
4) Chem. Zentralbl. 1903. II, S. 542; Eders Jahrb. f. Phot. 1904. S. 343.
5) Annal. d. Physik. Neue Folge. 1887. Bd. 32.
6) Pringsheim, Bevan (a. a. O.). — Gautier-Helior (Compt. rend. Bd. 124, S. 1267; Eders Jahrb. f. Phot. 1898. S. 376).

Verbindung Cl_2O oder HOCl an, jedoch zeigte Mellor durch direkte Beimengung dieser Körper, daß sie ohne Einfluß auf die Induktionszeit sind;[1]) Mellor nimmt eine nicht näher bestimmte Verbindung von Chlor, Wasser und Wasserstoff an; wie diese intermediane Verbindung immer sei, so wird man nach ihrer Annahme die Induktionsperiode als notwendige Folge des Massenwirkungsgesetzes erklären (Mellor a. a. O.).

E. Pringsheim stellte durch Beobachtungen im farbigen Lichte fest, daß die photochemische Induktion unabhängig von der Farbe und nur abhängig von der chemischen Intensität des wirkenden Lichtes ist; es ist somit wahrscheinlich, daß die photochemische Induktion nicht in einer Eigentümlichkeit der Lichtwirkung, sondern in der Natur des im Chlorknallgase eintretenden chemischen Prozesses begründet ist. Er fand weiter: 1. Die Menge der gebildeten Salzsäure ist der Lichtintensität proportional. 2. Die erste sichtbare Wirkung des Lichtes auf das Chlorknallgas besteht in einer plötzlich auftretenden und ebenso plötzlich verschwindenden Volumenvermehrung des Gases, deren Größe der Intensität des wirkenden Lichtes proportional ist. 3. Diese plötzliche Volumenvermehrung wird hervorgebracht durch eine momentane Dissoziation vorhandener Moleküle, die im Momente des chemischen Umsatzes vor sich geht. 4. Dabei wird zunächst keine Salzsäure gebildet, sondern eine Zwischensubstanz. 5. Die langsame Salzsäurebildung durch das Licht findet bloß bei feuchtem Chlorknallgas statt, trockenes Gas ist für nicht sehr intensives Licht unempfindlich. 6. Unter Einwirkung starker Lichtquellen oder großer Erwärmung explodiert getrocknetes Chlorknallgas ebenso wie feuchtes. 7. Das Zwischenprodukt, welches die photochemische Induktion hervorruft und dessen Annahme diese Erscheinung vollständig erklärt, entsteht wahrscheinlich durch Zersetzung des Wasserdampfes.[2])

Mellor untersucht die Einwirkung der erhöhten Temperatur auf die Induktionsperiode bei der Lichtreaktion von Chlor und Wasserstoff. Messungen der Dauer der Induktionsperiode bei verschiedenen Temperaturen zwischen 3 und 50 Grad ergaben, 1. daß die Periode um so kürzer war, je höher die Temperatur ist, und 2. daß oberhalb 38 Grad störende, vermutlich auf der Gegenwart von Wasserdampf beruhende Nebenwirkungen den Einfluß der gesteigerten Temperatur verschleiern.[3])

P. V. Bevan schreibt über den Temperatureffekt bei der Vereinigung von Wasserstoff und Chlor unter dem Einfluß des Lichtes (vergl. Proc. Royal Soc., London, 72, S. 5). Für Vorgänge, die durch das Licht beschleunigt werden, ist der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit geringer als für andere Reaktionen. Bei der Vereinigung von Chlor und Wasserstoff, die nach Bevan von Bunsen und Roscoë bei Temperaturen zwischen 11 und 60 Grad mit Verwendung einer konstanten Lichtquelle (Ausschnitt aus einer Bunsenflamme) untersucht wurde, kommt noch in Betracht, daß sich mit der Temperatur auch die Dampfspannung des die Reaktion beeinflussenden Wassers ändert. Die endgültige Geschwindigkeit (nach Ablauf der Induktionsperiode) betrug in bestimmtem Maße bei 11 Grad = 22, 30,5 Grad = 31, 46 Grad = 38, 60 Grad = 56. Die einfache Beziehung von Geschwindigkeit und Temperatur (nach van't Hoff) gilt, wie die Berechnung

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 1903. Bd. 45, S. 249; Eders Jahrb. f. Phot. 1904. S. 346.

2) Annalen d. Physik u. Chemie. Neue Folge. 1887. Bd. 32.

3) Chem. Zentralbl. 1904. Bd. 1, Nr. 15, S. 1057.

[redacted]

der Koeffizienten nach der ersten Ordnung zeigt, hier nicht. Dagegen steht die Annahme von Molekularaggregaten oder die Bildung einer besonderen Gattung von Molekeln wenigstens qualitativ im Einklange mit den Beobachtungen, wobei aber dahingestellt bleibt, wodurch sich diese Molekeln von anderen unterscheiden. Je höher die Temperatur ist, desto weniger solche „besondere" Molekeln scheinen zu bestehen, die Reaktionsgeschwindigkeit selbst aber nimmt mit der Temperatur zu (Proc. Cambr. Phil. Soc. 12, V, S. 398—403; Chem. Zentralbl. 1904. S. 1471).

Chapman und Burgeß schreiben die sog. Induktionsperiode bei der photochemischen Vereinigung von Chlor und Wasserstoffgas den beigemengten Verunreinigungen, insbesondere Ammoniak und Schwefeldioxyd, zu; die Zeit, welche zu ihrer Beseitigung erforderlich ist, entspricht der sog. Induktionsperiode, während welcher das Chlor nicht fähig ist, sich mit dem Wasserstoff zu vereinigen (Nature. 1905. S. 380; The Amateur Photographer. Bd. 4, S. 175).

Chapman und Burgeß weisen ferner nach, daß entgegen den bisherigen Vermutungen ein aktives Gemisch von Wasserstoff und Chlor, ins Dunkle gebracht, keine Abnahme der Aktivität zeigt oder gar inaktiv wird, vielmehr, wieder belichtet, ohne stufenweise Beschleunigung sich sofort vereinigt (Chem. News. 91, S. 49; Chem. Zentralbl. 1905. S. 658).

Über die Wirkung des Lichtes auf reines Chlorgas (ohne Beimengung von Wasserstoff), sowie über die Vermutung, daß die Molekeln des Chlorgases beim Belichten zunächst in einzelne (reaktionsfähigere) Atome gespalten werden, oder daß eine Ionisierung des Chlorgases zufolge Lichtwirkung vielleicht vorliege, s. S. 114.

5. Photosynthese von anderen Chlorverbindungen.

Über die sehr wichtigen, durch Licht beförderten Verbindungen von Chlor mit Silber, mit Kohlenoxyd und mit vielen organischen Verbindungen usw. siehe weiter unten.

Durch Licht wird aber nicht nur die Affinität des Chlors zu anderen Körpern gesteigert (s. S. 21 und 114). Im Gegenteil kennt man sehr viele Fälle, in welchen das Licht gewissen chemischen Affinitätskräften entgegenwirkt, z. B. bei der Abspaltung von Chlor aus Perchloriden usw. (s. diese).

6. Zersetzung von Chlorwasser im Lichte.

Die Lösung von Chlor in Wasser (Chlorwasser) zersetzt sich im Lichte unter Bildung von Salzsäure und Freiwerden von Sauerstoff, wie Berthollet 1785 entdeckte.[1]) Je länger oder intensiver das Licht wirkt, desto mehr schwindet das freie Chlor in der Lösung und desto mehr Gas entwickelt sich. Diesen regelmäßigen Zusammenhang beobachtete Saussure 1790 und schlug vor, auf die Reaktion

---

1) Vergl. Eders Geschichte d. Phot. 3. Aufl. 1905. S. 78 (Bd. I d. Handbuchs).

ein chemisches Photometer zu konstruieren,[1]) welche Idee Witwer später ausführte (s. unten).

Die photochemische Zersetzung von Chlorwasser erfolgt im Lichte unter Entwicklung von Sauerstoff und Bildung von Salzsäure (Berthollet 1785), nach Popper tritt neben Salzsäure und Sauerstoff noch Chlorsäure auf (Liebigs Annal. Bd. 227, S. 161). Nach Millon bildet sich bei diesem Prozesse auch unterchlorige Säure. Am raschesten geschieht die Zersetzung unter dem Einflusse der stärker brechbaren Strahlen (Davy 1812); in weißen Gläsern rascher als in gelben, Torsewicz (Buchner, Repert. Pharm. 57, S. 335).

Die Zersetzung hängt von der Intensität des Lichtes (Saussure 1790, Draper,[2]) Witwer)[3]) und der Temperatur ab; die einmal eingeleitete Zersetzung geht auch im Finstern fort, wenn auch mit abnehmender Stärke; Wärme beschleunigt, aber leitet nicht die Wirkung ein (Draper);[2]) dagegen fand Eder,[4]) daß Chlorwasser bei genügend langer Zeit sich auch im Finstern allmählich zersetzt.

Witwer hat 1855 diese Reaktion zur Konstruktion eines Aktinometers verwertet[5]) und gab zum ersten Male die Theorie derartiger Flüssigkeitsaktinometer, indem er zeigte, daß innerhalb gewisser Grenzen die chemische Wirkung derselben Lichtmenge auf Chlorwasser dem Gehalte der Flüssigkeit an lichtempfindlichem Stoff proportional ist — ein Satz, der später verallgemeinert wurde. Witwer fand auch, daß Chlorwasser unter 0,1 Prozent Chlor nicht mehr Resultate gibt, welche mit der einfachen Regel übereinstimmen, was auch bei Lösungen allzugroßer Konzentration oder bei Gegenwart von viel Salzsäure eintritt.[6])

Für gewöhnlich nimmt man an, daß die photochemische Zerlegung des Wassers durch Chlor nach dem einfachen Schema

$$\underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} = \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2HCl} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O}$$

vor sich gehe; jedoch ist diese Lichtreaktion, wenn sie auch in der Hauptsache nach diesem Schema verläuft, dennoch in ihren Einzelheiten nicht so einfach.

---

1) Vergl. Eders Geschichte d. Phot. 3. Aufl. 1905. S. 84 (Bd. I d. Handbuchs).

2) Fortschritte d. Physik. 1845. S. 276.

3) Poggend. Annal. d. Physik. 1894. S. 597; 1897. S. 304.

4) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. Juni 1885; auch Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. 1904. II, S. 25.

5) Poggend. Annal. d. Physik. 1855. Bd. 94, S. 597.

6) Witwer (Poggend. Annal. d. Physik. 1856. Bd. 97, S. 304 u. Suppl. 1865. IV, S. 63); Bunsen und Roscoë (Poggend. Annal. d. Physik. 1855. Bd. 96, S. 373).

Es scheint in starken Konzentrationen die Lichtreaktion

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows 2HCl + O$$

umkehrbar zu sein, da nach den Beobachtungen von E. Murmann konzentrierte Salzsäure nach mehrwöchentlichem Bestrahlen im Sonnenlichte deutlich nachweisbare Spuren von freiem Chlor ausscheidet,[1]) also der Prozeß von rechts nach links verlaufen würde. Bei gewissen Konzentrationen und bestimmter Lichtintensität wird also ein Gleichgewichtszustand eintreten, in welchem das konzentrierte Chlorwasser im Lichte nicht zersetzt wird.

Die Lösung von Chlor in Wasser wird in sehr konzentrierten Lösungen im Lichte fast nicht zersetzt. Die Umsetzung von Chlor und Wasser (Chlorwasser) im Lichte ist bis zu einem gewissen Grade abhängig von der Konzentration des Chlorwassers. Enthält dasselbe mehr als 100 Mol. Wasser auf 1 Mol. Chlor, so ist selbst in tropischem Sonnenlichte die photochemische Umsetzung nur geringfügig. Lösungen mit 150 und 400 Mol. Wasser auf 1 Mol. Chlor setzen 50 Prozent beziehungsweise 80 Prozent Chlor um; verdünntere Lösungen (780 Mol. H_2O auf 1 Mol. Cl) aber zersetzen sich im Lichte fast vollständig. (Pedler).[2])

Nach Millon soll sich hierbei auch unterchlorige Säure (Cl_2O) bilden, welche sich durch Bildung von Mangansuperoxyd nach Zusatz von Manganchlorür verrät, so daß Chlor auf Wasser nach der Gleichung $H_2O + 4Cl = 2HCl + Cl_2O$ reagieren würde; jedoch ist diese Reaktion jedenfalls eine nebensächliche.

Die photochemische Zersetzungsgleichung von Chlorwasser im Lichte verläuft je nach Intensität der Lichtwirkung verschieden. Im starken Sonnenlichte verläuft der Prozeß nach dem Schema

$$\underset{\text{Chlor}}{Cl_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2HCl} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O}$$

und es findet sich nach vollständiger Umsetzung in der Flüssigkeit nur Chlorwasserstoff und sehr geringe Mengen von Chlorsäure ($HClO_3$). Im zerstreuten Tageslichte bilden sich Sauerstoffverbindungen des Chlors (unterchlorige Säure, HClO, und Chlorsäure, $HClO_3$) und die Entwicklung von freiem Sauerstoff tritt zurück (Pedler). Die photochemische Zersetzung im zerstreuten Tageslichte verläuft demnach nach dem Schema

$$\underset{\text{Chlor}}{Cl_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{unterchlorige Säure}}{HClO} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{HCl},$$

1) Österr. Chemiker-Zeitung. 1904. S. 272.

2) Journ. of the Chem. Soc. London. Bd. 57, S. 613.

welches Produkt (unterchlorige Säure) wieder leicht unter Bildung von Chlorsäure ($HClO_3$) zerfällt ($3HClO = HClO_3 + 2HCl$).

Nach E. Klimenko bildet sich bei der Zersetzung des Chlorwassers zuerst unterchlorige Säure, welche sekundär auf das Wasser unter Ausscheidung von Chlor wirkt. Er erklärt die Zersetzung des Chlorwassers, welches mit Salzsäure gemischt ist, unter dem Einflusse des Lichtes auf folgende Weise:

$$Cl_2 + H_2O = HCl + HClO.$$

Die freie HCl gibt mit der neu entstandenen HClO folgendes:

$$HClO + HCl = Cl_2 + H_2O.$$

Die Reaktion bei Anwesenheit von Metallchloriden (Chlorkalium, -calcium, -zink, -mangan usw.) wird durch folgende Formeln ausgedrückt:

$$3HClO = 2HCl + HClO_3$$
$$HClO_3 + KCl = KClO_3 + HCl,$$

d. h. es bilden sich Chlorate.[1])

Klimenko und Pekatores fanden, daß der photochemische Zersetzungsprozeß des Chlorwassers durch die Gegenwart von Salzsäure, sowie Chlornatrium, -kalium, -magnesium, -calcium usw. verzögert werde und zwar durch die Chloride der Alkalimetalle mehr als durch die der Erdalkalien. Außerdem nimmt die Hemmung mit der Konzentration der Salzlösung zu. Klimenko erklärt die besonders starke Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit seitens der Salzsäure durch den umkehrbaren Prozeß

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO$$

und die der Metallchloride aus dem Zerfall der unterchlorigen Säure ($HClO$) in Salzsäure und Chlorsäure (s. oben), wobei die Chlorsäure mit den Metallchloriden Metallchlorate und Salzsäure gibt (z. B. $HClO_3 + KCl = KClO_3 + HCl$), wobei wieder die Menge der hemmend wirkenden Salzsäure vermehrt wird.

Klimenko und Pekatores,[2]) sowie Klimenko und Rudnizky[3]) kamen über den Einfluß der Salzsäure und der Metallchloride auf die photochemische Zersetzung des Chlorwassers zu folgenden Resultaten:

Die Salzsäure und die Metallchloride, die dem Chlorwasser zugesetzt sind, halten die Beendigung der Reaktion unter dem Einflusse des Sonnenlichtes zurück. Während in den Röhren, welche nur das Chlorwasser enthalten, eine volle Zersetzung vor sich geht, enthalten die Röhren mit der Mischung von Chlorwasser und HCl oder Metallchloriden noch freies Chlor, dessen Quantität sich ändert, je nach dem Salz, welches in der Mischung vorhanden ist. Die Quantität des freien Chlors ist größer bei Anwesenheit von Metallchloriden der zweiten Gruppe des periodischen Systems der Elemente als der Metalle der ersten Gruppe und vermindert sich in einer und derselben Gruppe mit der Zunahme des Atomgewichtes des Metalls. Außerdem bildet sich in Röhren mit Mn und Co: MnO_2 und Co_2O_3.

---

1) Beibl. Annal. d. Physik. 1896. Bd. 20, S. 41.

2) Ber. d. chem. Gesellsch. Berlin. 1889. S. 219.

3) Beibl. Annal. d. Physik. 1896. Bd. 20, S. 41; Jahrb. f. Phot. 1897. S. 358.

[redacted]

Die Zersetzung des Chlorwassers im Lichte wird befördert, wenn organische Substanzen zugegen sind (Bärwald und Monheim im Jahre 1835, Monheim im Jahre 1835, Städeler); Weinsäure oder Zitronensäure kann die photochemische Zersetzung von Chlorwasser verzehnfachen (Eder).[1]

7. Salzsäure.

Reine konzentrierte Salzsäure gilt als lichtbeständig (Berthollet),[2] jedoch fand Murmann (s. S. 139), daß nach wochenlanger Belichtung in der Sonne Spuren von Chlor frei werden. Ist die Salzsäure mit kleinen Mengen von Manganchlorür vermischt, so färbt sich die Lösung unter Bildung von Manganichlorid braun und es beladet sich die obere Atmosphäre in der Flasche mit Chlorgas (Berthelot a. a. O.).

8. Chlor und Sauerstoff.

Unterchlorigsäuregas zerfällt im Sonnenlichte in Chlor und Sauerstoff (Balard).

Hypochlorite (unterchlorigsaure Salze), wie Kalium- oder Natriumhypochlorit, zersetzen sich in wässeriger Lösung im Sonnenlichte unter Entwicklung von Sauerstoff zu Chlorid, chlorigsaurem und chlorsaurem Salz (Chloriten und Chloraten). Kaliumhypochloritlösung entwickelt in der Sonne um so rascher Sauerstoff, je alkalischer die Lösung ist: die Bildung von chloriger Säure beginnt schon nach wenigen Tagen (Riche). Wässerige Chlorkalklösung verhält sich ähnlich gegen Licht (Grouvelle, Morin, Gay-Lussac u. a.).[3]

Fester Chlorkalk zersetzt sich im Lichte rascher als im Dunkeln unter Sauerstoffabgabe (Döbereiner,[4] Schweinsberg).[5]

Chlortrioxyd, chlorige Säure, Cl_2O_3, in gasförmigem Zustande zerfällt im Sonnenlichte in Überchlorsäure, Chlor und Sauerstoff; die wässerige Säure gibt im Lichte Chlorsäure neben etwas Chlor und Sauerstoff (Millon).[6] Ähnlich verhält sich Unterchlorsäure, Chlortetraoxyd, Cl_2O_4, sowohl in gasförmigem Zustande als in wässeriger Lösung (Millon); die wässerige Chlorsäure, $HClO_3$, scheint jedoch

---

1) Vergl. Eder (Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. 1885. Bd. 92); Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. 1904. II, S. 25.

2) Compt. rend. 1889. Bd. 109, S. 546.

3) Vergl. Gmelins Handb. d. anorgan. Chemie. 1872. I. 2, S. 359.

4) Schweigg. Journ. d. Chemie u. Physik. Bd. 9, S. 18.

5) Buchner, Repert. d. Pharm. Bd. 38, S. 281.

6) Gmelin, Handb. d. anorgan. Chemie. 1872. I. 2, S. 363.

sehr lichtbeständig zu sein (Gay-Lussac),[1] ebenso Überchlorsäure, $HClO_4$ (Stadion).[2])

9. Chlornatrium, -kalium und Bromkalium im ultravioletten Lichte.

Unter dem Einflusse von Kathodenstrahlen färben sich die Haloidsalze der Alkalimetalle, wie Goldstein gezeigt, sehr intensiv; es bilden sich Subchloride (Wiedemann), die eine lebhafte Thermolumineszenz zeigen.

Belichtet man nun NaCl, KCl, KBr, NaBr mit dem Lichte des elektrischen Flammenbogens, so thermolumineszieren nach E. Wiedemann und G. C. Schmidt diese Substanzen ebenfalls, ein Beweis dafür, daß auch unter dem Einflusse des ultravioletten Lichtes sich hierbei ein chemischer Prozeß abgespielt hat, der wohl seinen Grund in dem Entweichen des negativen Ions, des Chlors, hat; das ultraviolette Licht bedingt ja in sehr vielen Fällen eine Zerstreuung der negativen Elektrizität.[3])

10. Brom und Wasserstoff.

Brom und Wasserstoff verbinden sich bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Einflusse des Lichtes nicht zu BrH; wohl aber tritt die Vereinigung bei 196° C. im Sonnenlichte binnen kurzer Zeit ein (Kastle und Beatty);[4]) es liegt also eine Analogie mit dem Chlor vor, jedoch liegt bei Brom und Wasserstoff die Temperaturgrenze der photochemischen Reaktion höher.

11. Bromwasser.

Lösungen von Brom in Wasser (sogen. Bromwasser) verhält sich dem Chlorwasser analog (Löwig), ist jedoch viel weniger lichtempfindlich als letzteres (Eder).[5])

Nach Eder zersetzt sich Chlorwasser ungefähr 6 bis 12 mal rascher als Bromwasser und alkoholische Jodtinktur zersetzt sich 1000 mal langsamer als Chlorwasser. Bei Gegenwart von Weinsäure und besonders von Zitronensäure wird die Zersetzung von Chlor- und Bromwasser im Lichte beschleunigt. Alkoholische Bromtinktur

---

1) Vergl. Gmelins Handb. d. anorgan. Chemie. 1872. I. 2, S. 369.
2) Ibid. S. 375.
3) Eders Jahrb. f. Phot. 1896. S. 15.
4) Chem. Zentralbl. 1898. I, S. 707; Jahrb. f. Phot. 1898. S. 467; 1900. S. 539.
5) Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. Wien-Halle 1904. II, S. 24 und 25.

[redacted]

wird im Dunkeln langsamer, im Sonnenlichte fast momentan entfärbt (Eder).[1])

Mit Oxalsäurelösung vermischtes Bromwasser setzt sich im Dunkeln sehr langsam, im Sonnenlichte viel rascher nach der Gleichung $C_2O_4H_2 + Br_2 = 2CO_2 + 2HBr$ um; die Stärke der Lichtwirkung nimmt mit der Zeit erheblich zu; z. B. wird anfangs die Reaktionsgeschwindigkeit im Sonnenlichte verdoppelt, später aber vervierfacht (Bredig).[2]) (Vergl. S. 76.)

12. Jodtinktur und Bromtinktur.

Die wässerige Lösung von Jod (Jodwasser) erleidet im Lichte keine chemische Veränderung (H. W. Vogel).[3]) Wohl aber zersetzt sich die Lösung von Jod in Alkohol, wobei das Jod auf den Alkohol zersetzend einwirkt; allerdings ist diese ca. 1000 mal unempfindlicher gegen Licht als Chlorwasser (Eder).[4])

Eine alkoholische Bromtinktur entfärbt sich von selbst im Dunkeln nach einigen Stunden, im Sonnenlichte aber viel schneller (Eder).[4])

13. Jod und Wasserstoff.

Jodwasserstoff (JH) ist ein farbloses Gas, welches in trocknem Zustande durch Licht in seine Bestandteile, Jod und Wasserstoff, gespaltet wird ($JH = J + H$), wobei sich das Jod als dunkler kristallinischer Niederschlag an den Glaswänden des Insolationsgefäßes ausscheidet. (Vergl. S. 82.)

Gasförmiger Jodwasserstoff bleibt in absoluter Dunkelkeit bei Abwesenheit von Luft ganz unverändert, im Sonnenlichte zersetzt er sich allmählich in Jod und Wasserstoff, wie zuerst Lemoine[5]) angab, und zwar zeigen hierbei die violetten Strahlen eine stärkere Wirkung als die roten (Lemoine).[6])

Über die Zersetzung des Jodwasserstoffgases im Lichte stellte M. Bodenstein[7]) sehr interessante Versuche an. Die mit

---

1) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. 1885; s. auch Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. 1904. II, S. 24.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1894. Bd. 13, S. 358.

3) Phot. Korresp. 1866. S. 62.

4) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. 1885; Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. 1904. II, S. 25.

5) Compt. rend. Bd. 85, S. 144.

6) Ibid. Bd. 93, S. 514; Jahrb. f. Chemie. 1877. S. 138; Phot. Mitt. Bd. 18, S. 245; Beibl. Annal. d. Physik. 1878. S. 510.

7) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1894. Bd. 13, S. 56; 1897. Bd. 22, S. 23; Eders Jahrb. f. Phot. 1898. S. 376.

Jodwasserstoffgas gefüllten Kugeln schieden an der belichteten Seite allmählich Jod ab, was die Beobachtung erschwerte; deshalb wurde von diesen Teilen durch geeignete Vorrichtungen das Jod durch Sublimation entfernt. Es ergab sich, daß die photochemische Zersetzung unabhängig vom Druck vor sich geht ($^1/_2$ bis $1^1/_2$ Atmosphären). Dasselbe gilt von der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion. Der Prozeß verläuft somit im Lichte nach der Gleichung $HJ = H + J$, also unzweifelhaft monomolekular und sehr einfach (vergl. S. 82). In der Hitze (300 bis 500° C.) und im Dunkeln verläuft die Spaltung aber bimolekular ($2HJ = H_2 + J_2$). Bei gewöhnlicher Temperatur (20° C.) wirkt Wärme äußerst wenig zersetzend auf Jodwasserstoffgas ein. Bodenstein folgert: daß jede Lichtwelle von geeigneter Wellenlänge jedes JH-Molekül, das es trifft, zersetzt. Keineswegs besteht aber die Wirkung des Lichtes darin, daß es den reaktionsfähigen Körper in einen Zustand versetzt, in welchem er nur eine Reaktion in derselben Weise wie ohne Licht, nur erheblich beschleunigt, durchmachen kann.

Die Zersetzung von Jodwasserstoffgas im Lichte kann bis zum völligen Aufbruch des vorhandenen JH fortschreiten; es liegt also eine vollständige Reaktion (s. S. 27) vor. Die durch Belichtung hervorgerufene Zersetzung hört im Dunkeln ganz auf (Bodenstein).

14. Wässerige Lösungen von Jodwasserstoff.

Wässerige Lösungen von Jodwasserstoff zersetzen sich bei Luftausschluß nicht in der Sonne, dagegen bei Luftzutritt selbst in der Dunkelheit, allerdings sehr langsam (Lemoine a. a. O.), während Licht bei Luftzutritt rasche Zersetzung herbeiführt (photochemische Oxydation).

Unter dem Einflusse intensiven Lichtes reißt der Sauerstoff den Wasserstoff des Jodwasserstoffs rasch an sich und es wird Jod ($2HJ + O = H_2O + J_2$) frei, welches die wässerige Lösung gelb färbt; die photochemische Zersetzung des wässerigen Jodwasserstoffs verläuft also anders, als die von trocknem JH-Gas. (Vergl. S. 82.)

Versetzt man Jodkalium, Jodkadmium, Jodlithium in wässeriger Lösung mit Säuren, so wird Jodwasserstoff frei gemacht und Licht scheidet namentlich bei Luftzutritt aus diesen Lösungen Jod ab, und zwar in verschiedener Menge, je nach der Natur des angewendeten Jodides und der angewendeten Säure; bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure erfolgt die photochemische Zersetzung viel energischer, als bei Gegenwart organischer Säuren. Die Wirkung erfolgt rasch in blauen, langsam in roten Gläsern (Leeds).[1]) Darauf wurde eine photometrische Methode gegründet.

Leeds machte 1879 die erste Mitteilung, daß er die Jodausscheidung, welche eine angesäuerte Lösung eines Jodides im Lichte erleidet, zu einer photometrischen Methode benutzen wolle.[2]) Er setzte der Jodidlösung Stärke zu, welche durch das

1) Jahresber. d. Chemie. 1879. S. 182; 1880. S. 195.

2) Phot. News. 1879. S. 228.

frei werdende Jod gebläut wurde; das Jod wurde dann mit Hyposulfit titrimetrisch bestimmt. Später bemerkte Leeds,[1]) daß die Anwesenheit von Stärke die photochemische Zersetzung der Jodidlösung verzögert.

Eine bedeutende Beschleunigung und Vermehrung der Zersetzung der Jodide wurde andererseits herbeigeführt, wenn durch die Lösung Sauerstoff geleitet wurde, im Vergleich mit Lösungen, zu denen der Sauerstoff nur an der Oberfläche Zutritt hatte.

Um das Verhältnis der Zersetzung ein und derselben Jodverbindung durch verschiedene Säuren und verschiedene Jodide durch eine Säure festzustellen, wurden von Leeds Messungen ausgeführt mit Schwefelsäure und Salzsäure, und mit Jodkadmium, Jodkalium und Jodlithium.

Die Lösungen der verschiedenen Jodide wurden mit verschiedenen Säuren versetzt, dieselben dem Einfluß verschiedener Lichtquellen ausgesetzt und die Menge des frei gemachten Jods bestimmt. (1 ccm der Lösung der Säuren entsprach stets 12,6 ccm einer normalen Natronlösung; die Jodidlösungen waren genau äquivalent einer 20proz. Lösung von Jodkalium, und es wurden stets gleiche Volumina von Jodid und Säuren gemischt.) Zunächst ergab sich, daß ein Zusatz von Stärke die Menge des beim Bestrahlen frei werdenden Jod wesentlich vermindert. Die folgende Tabelle gibt einige Resultate, welche an einem schönen Tage in verschiedenen Zeiten (von je ½ Stunde zu ½ Stunde) erhalten wurden. Die Zahlen bedeuten die in ½ Stunde ausgeschiedenen Jodmengen.

Die Wirkung von $H_2SO_4 : HCl$ verhält sich demnach im Mittel wie 1 : 1,47. Die von zwei Säuren aus verschiedenen Salzen frei gemachten Jodmengen stehen demnach in einem konstanten Verhältnis. Für verschiedene Jodide und eine Säure ergab sich dagegen kein konstantes Verhältnis.

Zeit-Angabe	9½-10	10-10½	10½-11	11-11½	11½-12	12-12½	12½-1	1-1½	Mittel
$H_2SO_4 + KJ$.	1,55	1,81	2,1	2,06	1,87	1,7	1,6	0,75	1,69
$HCl + KJ$ . .	2,4	2,6	2,75	2,66	2,39	2,15	2,05	2,0	2,5
$H_2SO_4 + CdJ_2$	1,5	1,62	1,81	1,81	1,56	1,29	1,19	1,18	1,49
$HCl + CdJ_2$.	2,4	2,35	2,63	2,68	2,09	1,79	1,79	1,75	2,18
$H_2SO_4 + LiJ$.	1,18	1,28	1,41	1,35	1,13	0,96	0.93	0,93	1,15
$HCl + LiJ$. .	1,83	1,9	2,03	2,0	1,56	1,25	1,58	1,4	1,69

Organische Säuren machen weit kleinere Jodmengen frei, Essigsäure so gut wie gar keines. Am wirksamsten erwies sich noch die Oxalsäure, obwohl auch sie verhältnismäßig schwach wirkte; fast unmerklich war die Einwirkung der Weinsäure innerhalb 3 Stunden.

Weiter verglich Leeds die Wirkungen von Sonnen-, elektrischem und Magnesiumlicht und fand folgende relative Werte:

	Sonnenlicht	Elektrisches Licht	Magnesiumlicht
$H_2SO_4 + KJ$	2,70	10,0	0,084
$HCl + KJ$	4,00	24,0	0,87
$H_2SO_4 + CdJ_2$.	2.04	9,5	0,072
$HCl + CdJ_2$	3,00	24,0	0,6
$H_2SO_4 + LiJ$	1,44	5,0	0
$HCl + LiJ$	2,40	15,0	0,3

1) Philosoph. Magazin. 1880. (5.) Bd. 10, S. 89; Chemic. News. Bd. 42, S. 147; Beibl. Annal. Physik. Chemie. 1880. S. 730.

Der Einfluß verschiedenfarbiger Gläser auf das durchfallende Licht wird durch folgende Tabelle illustriert:

		Sonnenlicht	Elektrisches Licht
Blaues Glas	H_2SO_4+KJ	0,74	1,80
	$HCl+KJ$	1,12	6,75
Gelbes „	H_2SO_4+KJ	0,11	0,00
	$HCl+KJ$	2,25	0,125
Rotes „	H_2SO_4+KJ	0,28	0,60
	$HCl+KJ$	0,56	2,25.

Smith empfahl[1]) zum Messen des Aktinismus des Sonnen- und Tageslichtes eine 1 bis 2prozentige Jodkaliumlösung, welche mit etwas verdünnter Salpetersäure (von einem Säuregehalt, welcher 1 Prozent SO_3 entsprach) versetzt war.[2]) Diese Lösung scheidet im Lichte Jod aus, welches leicht quantitativ durch Tritrieren mit Hyposulfit bestimmt werden kann. Es schied sich z. B. im März in der Sonne aus 15 ccm in $2^1/_2$ Stunden 0,0008 g Jod aus, bei schlechtem, nassen Wetter nur eine Spur bis 0,00006 g, jedoch wurde auch die Lösung im Finstern allmählich zersetzt und zwar ungefähr 100mal langsamer, was Smith vernachlässigt. Durch Ansäuern mit Schwefelsäure werden Lösungen erhalten, welche im Finstern beständiger sind. Durch Vermehrung des Säurezusatzes wird die Zersetzung im Lichte (aber auch die im Dunkeln) beschleunigt. Wärme unterstützt die Lichtwirkung; sie übt weniger Einfluß, wenn die Lösung verdünnt ist.

J. Pinnow[3]) studierte den Einfluß der Konzentration eines Gemisches von Jodkalium und Schwefelsäure auf dessen Lichtempfindlichkeit. Bei Lichtabschluß ist die Konzentration der Schwefelsäure von wenig Einfluß; im Sonnenlichte ist die Menge des frei werdenden Jods proportional der Schwefelsäure. Der zersetzende Einfluß des Lichtes tritt bei verdünnten Jodlösungen besser als bei konzentrierten hervor. Manche fluoreszierende Substanzen (Fluorescein, Chininbisulfat) beschleunigen die photochemische Oxydation der Mischung von Schwefelsäure und Jodkalium. (Vergl. S. 46.)

Diese Lichtwirkung auf wässerige Jodwasserstoffsäure darf somit als photochemische Oxydation aufgefaßt werden (s. S. 46).

Die photochemische Oxydation des Jodwasserstoffs in wässeriger Lösung wird durch Gegenwart organischer Substanzen stark beeinflußt; z. B. beschleunigen Chinin und Akridin diese Oxydation in meßbarem Grade (Pinnow).[4]) Auch Äther hat einen außerordentlich beschleunigenden Einfluß auf diese Oxydation von Jodwasserstoff im Lichte, ebenso Chloroform, Benzol usw. Vielleicht besteht der Einfluß dieser Stoffe darin, daß sie gute Solventien für das Jod sind und daher das Gleichgewicht Jodwasserstoff-Jod durch das Entziehen des letzteren fortwährend stören, was zu weiterer Oxydation führt (Gomberg).[5])

---

1) Phot. News. 1880. S. 293; Chemic. News. Bd. 41, S. 211, aus den Berichten der Royal Society (s. Nature).

2) Z. B.: 50 ccm Jodkaliumlösung + 0,8 ccm Salpetersäure.

3) Jahrb. f. Phot. 1902. S. 466 u. 467; Chem. Zentralbl. 1901. Bd. 2, S. 965.

4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1901. Bd. 34, S. 2828.

5) Ibid. 1902. Bd. 35, S. 1833.

15. Jodkalium, -ammonium und andere Jodide.

Kristallisiertes Jodammonium wird bei Luftzutritt besonders im blauen und violetten Lichte, langsam aber im gelben Lichte gelb (Eder); festes trockenes Jodkalium ist lichtbeständig (Vogel).[1]

H. W. Vogel[1]) beobachtete die Lichtempfindlichkeit des mit Jodkalium imprägnierten und getrockneten Papieres, ebenso Pelargi[2]) jene des sogenannten Ozonometerpapieres.

Wässerige Lösungen von Jodkalium werden durch Licht und Luft nach dem Schema: $2\,KJ + H_2O + O_2 = 2\,KOH + J_2$ zersetzt. — Jodkaliumlösung scheidet im Lichte Jod ab (Loew),[3]) und zwar ist die Mitwirkung von Sauerstoff hierbei notwendig (Battandier,[4]) Downes und Blunt).[5]) Gegenwart von Kohlensäure[5]) oder Zuckerlösung befördert den Prozeß (Durewell).[6])

Auch die wässerigen Lösungen anderer Metalljodide verhalten sich ähnlich wie Jodkaliumlösung. Bei den Jodiden des Baryums, Strontiums und Calciums steigt die Empfindlichkeit mit fallendem Atomgewicht; Jodeisen und -zink sind sehr lichtempfindlich. Stehen die Jodide der Alkalien während der Belichtung mit Papier (Zellulose) in Berührung, so wird die ausgeschiedene Jodmenge größer, weil ein Teil des Metallhydroxyds durch Zellulose gebunden wird. Jodkadmium bläut stärkehaltiges Papier im Lichte direkt, vielleicht wegen der Unfähigkeit ein Perjodid zu bilden; andere Jodide (KJ, NaJ, BaJ_2, SrJ_2, ZnJ_2) rufen Gelb- bis Braunfärbung hervor, welche erst beim Einbringen in Wasser infolge Zerlegung der gebildeten Perjodide in die blaue Farbe der Jodstärke umschlägt (Berridge).[7])

16. Jodsäure und Perjodate.

Jodsäure hat bei Lichteinwirkung die Tendenz, in Jod und Sauerstoff zu zerfallen. Jodide und Perjodate können unter Bildung von Jodat ($3\,JO_4' + J' \longrightarrow 4\,JO_3'$) reagieren, wenn Katalysatoren zugegen sind; auch Licht scheint die Reaktion zu beschleunigen (E. Müller).[8])

---

1) Poggend. Annal. d. Physik. Bd. 119, S. 497.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 10, S. 1383.
3) Fortschr. d. Physik. 1869. S. 413.
4) Zeitschr. f. analyt. Chemie. 1877. S. 114.
5) Chem. Zentralbl. 1880. S. 6.
6) Ibid. 1876. S. 49.
7) Chemic. News. Bd. 72, S. 175.
8) Chem. Zentralbl. 1903. Bd. 2, S. 788.

17. Chlorstickstoff und Jodstickstoff.

Sowohl Chlor- als Jodstickstoff erhalten durch Insolation gesteigerte Tendenz, in ihre Bestandteile zu zerfallen. Gattermann fand,[1] daß die Explosion von Chlorstickstoff durch helles Licht bewirkt werde; Mallet beobachtete ähnliches am Jodstickstoff.[2]

Auflösungen von Chlorstickstoff (NCl_3) in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Perchlormethan halten sich im Dunkeln wochenlang unverändert, im Sonnenlichte zerfallen sie rasch. Die ätherische Lösung ist lichtempfindlicher als die vorigen; selbst bei bedecktem Himmel kann sich das Zersetzen des NCl_3 bis zum Sieden der Flüssigkeit steigern (Hentschel).[3]

Jodstickstoff zersetzt sich im Lichte rasch und diese Reaktion kann sogar zur Photometrie verwendet werden (Guyard).[4]

F. D. Chattaway und K. J. P. Orton[5]) studierten die Einwirkung des Lichtes auf Jodstickstoff genauer. Jodstickstoff in Ammoniak suspendiert, erleidet durch Sonnenlicht oder künstliches Licht eine Spaltung nach der Gleichung $N_2H_3J_3 = N_2 + 3HJ$. Gleichzeitig wird eine äußerst kleine Menge der Verbindung hydrolysiert unter Bildung von Ammoniak und Hypojodid:

$$N_2H_3J_3 + 3H_2O = 2NH_3 + 3HOJ,$$
$$2NH_3 + 3HOJ + NH_3 = 3NH_4OJ.$$

Das Ammoniumhypojodid geht allmählich über in Ammoniumjodid und Ammoniumjodat. In ähnlicher Weise wird auch Jodstickstoff im Wasser durch Licht zersetzt. wobei der Jodwasserstoff mit der unterjodigen Säure Jod entbindet, soweit nicht Ammoniumsalze entstehen. Jod im Ammoniak wird im Lichte teilweise in Jodstickstoff verwandelt, welcher dann wie gewöhnlich reagiert. Auffällig ist, daß die roten Strahlen des Spektrums den Jodstickstoff am meisten zersetzen.

18. Salpetersäure.

Konzentrierte Salpetersäure wird am Lichte rot und stößt rote Dämpfe von Stickstoffdioxyd aus, und zwar entweder nach der Gleichung: $2HNO_3 = 2NO_2 + O + H_2O$

oder $2HNO_3 = N_2O_4 + O + H_2O$,

wie bereits auf Seite 60 angegeben wurde, d. h. es tritt Zersetzung ein, indem die Salpetersäure zufolge der Belichtung in Stickstoffdioxyd, Sauerstoff und Wasser zerfällt, was bereits Scheele (1777), sowie Berthollet (1786), später Peaker (1874)[6] bewiesen hat; die Zersetzung

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1888. Bd. 20, S. 751.
2) Beibl. Annal. Phys. Chemie. 1888. S. 510.
3) Eders Jahrb. f. Phot. 1898. S. 378; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1897. Bd. 30, S. 1434.
4) Annales de Chemie et Phys. Phot. Wochenbl. 1884. S. 240.
5) Eders Jahrb. f. Phot. 1900. S. 539; 1902. S. 466; Chem. Zentralbl. 1899. Bd. 1, S. 657.
6) Phot. Korresp. 1866. S. 62.

[redacted]

erfolgt am raschesten in weißen, blauen und violetten Gläsern, nicht in roten (Seebeck 1811, Lemoine).[1]) Temperaturerhöhung bewirkt dieselbe Zersetzung (Gay-Lussac und Thénard).

Die Wirkung des Lichtes auf Salpetersäure verläuft um so schneller, je konzentrierter sie ist; verdünnt man sie mit Wasser, so daß die Flüssigkeit nur mehr 40 bis 50 Prozent HNO_3 enthält, so färbt sich die Salpetersäure im Lichte nicht mehr gelb.

19. Schwefelverbindungen (Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Schwefelphosphor, Sulfide, Schwefelkohlenstoff usw.).

Das Verhalten des elementaren Schwefels gegen Licht wurde bereits auf Seite 95 dieses Werkes erörtert; vergl. auch Seite 162.

Das Licht zersetzt das gasförmige Schwefeldioxyd (SO_2) in Schwefel und Schwefeltrioxyd[2]) nach dem Schema:

$$3\,SO_2 = 2\,SO_3 + S.$$

Diese Reaktion ist mit einer Wärmebindung verknüpft, welche — 5600 cal. beträgt, d. i. ein exothermer Prozeß (s. S. 61).

Läßt man mittels einer Linse einen Kegel von intensivem Sonnenlicht in eine mit gasförmigem Schwefeldioxyd gefüllte Röhre fallen, so beobachtet man die Bildung von Wolken (SO_3) infolge der durch die strahlende Lichtenergie bewirkten Zersetzung der Gase (Morren).

Wässerige schwefelige Säure verwandelt sich dagegen bei Luftzutritt besonders im violetten Lichte in Schwefelsäure (Chastaing); im luftleeren Raume erfolgt aber eine Spaltung in Schwefel und Schwefelsäure (Morren,[3]) Loew,[4]) Chastaing).[4]) Sulfite sind bei Luftabschluß lichtbeständig.

Die wässerige schwefelige Säure wird durch längere Einwirkung des Lichtes in der Weise verändert, daß sie aus Silbernitratlösung nach einiger Zeit etwas Schwefelsilber fällt und Jod-, Brom- und Chlorsilber reduziert, welche Eigenschaft der im Finstern aufbewahrten Lösung nicht zukommt; die belichtete wässerige schwefelige Säure verhält sich demnach wie eine verdünnte Lösung von Pentathionsäure (Stas).[5])

Verdünntes Schwefelwasserstoffwasser oxydiert im roten Lichte am raschesten; Schwefelnatrium zeigt einen Unterschied in der Ausscheidung von Schwefel und Hyposulfit im Lichte oder im Dunkeln; rotes Licht befördert diese Oxydation am meisten (Chastaing).

---

1) Compt. rend. Bd. 93; Phot. Mitt. Bd. 18, S. 245.

2) Morren (Compt. rend. Bd. 69, S. 397); Annal. Chemie. Phys. 1870. (4.) Bd. 21, S. 323.

3) Compt. rend. Bd. 69, S. 397.

4) Chem. Zentralbl. 1870. S. 370; Jahresber. d. Chemie. 1873. S. 164.

5) Stas, Untersuch. über die Gesetze d. chem. Proport., Leipzig 1867. S. 65.

Eine wässerige Lösung von Fixiernatron erleidet im Lichte bei Luftabschluß eine doppelt so rasche Zersetzung als im Finstern (Spencer und Pickering).[1])

Viele Schwefelmetalle (Sulfide) sind lichtempfindlich. Teils ändern sie ihre Molekularstruktur, wie z. B. der Zinnober usw. (s. S. 120); bald erleiden sie bei Luftzutritt durch Lichtwirkung eine beschleunigte Oxydation, wie Schwefelblei (s. S. 21, 112 und 155).

Alle die Schwefelmetalle, welche mehr oder weniger im Lichte oxydiert werden, besitzen nach O. Knoblauch ein lichtelektrisches Zerstreuungsvermögen für negative Elektrizität.[2])

20. Schwefelkohlenstoff.

Wird Schwefelkohlenstoff in zugeschmolzenen Röhren dem Sonnenlichte ausgesetzt, so färbt er sich gelblich und läßt einen braunen Niederschlag fallen; zugleich geht Schwefel in die Lösung. Bei Gegenwart von Wasser vollzieht sich derselbe Prozeß, jedoch bilden sich nach Loew[3]) überdies größere Mengen Ameisensäure und Schwefelwasserstoff.[4])

Die Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs im Lichte verläuft der Hauptsache nach als Abspaltung von Schwefel und Bildung von Kohlenstoffmonosulfid (CS) nach der Gleichung: $CS_2 = CS + S$. Dieses Monosulfid ist eine unlösliche braune Substanz, welche bei sehr starker Lichtwirkung sich in großen Massen aus dem Schwefelkohlenstoff abscheidet (Sidot).[5])

Nach Berthelot wird Schwefelkohlenstoff durch den Einfluß des direkten Sonnenlichtes rasch verändert, durch diffuses Licht dagegen nicht. Man kann den Gegensatz zwischen diesen beiden Reaktionen darlegen, wenn man ein mit CS_2-Dampf gefülltes, geschlossenes Rohr in der Mitte mit grauem Papier umhüllt und so dem Sonnenlichte aussetzt. Nach einigen Tagen zeigt sich an den von der Sonne beschienenen Stellen ein brauner Niederschlag, während die vom Papier bedeckten Stellen, welche nur vom diffusen Lichte getroffen wurden, frei sind.[6])

1) Brit. Journ. of Phot. 1881. S. 644; Phot. Wochenbl. 1882. S. 4.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1899. Bd. 29, S. 537.

3) Zeitschr. f. Chemie. Bd. 11, S. 622; Jahresber. f. Chemie. 1868. S. 162; Chem. Zentralbl. 1875. S. 60.

4) Nach Loew soll dieser Prozeß nach dem Schema: $CS_2 + 2H_2O = CO_2H_2$ (Ameisensäure) $+ H_2S + S$ verlaufen.

5) Chem. Zentralbl. 1875. S. 610.

6) Ibid. 1900. S. 497; Eders Jahrb. f. Phot. 1900. S. 541. — Dunkle elektrische Entladungen verwandeln gleichfalls den größten Teil des Schwefelkohlenstoffs in eine braune Masse.

[redacted]

Ein gasförmiges Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Luft bleibt im Finstern ein Jahr lang unzersetzt; im Sonnenlichte bildet sich freier Schwefel, CO_2, CO, ein polymeres festes Kohlenoxysulfid und Alkalisulfate (Berthelot).[1]

21. Selenverbindungen.

Über das Verhalten von reinem Selen gegen Licht s. S. 96.

Wässerige selenige Säure (H_2SeO_3) wird gemischt mit schwefliger Säure in der Kälte im Dunkeln sehr langsam, im Sonnenlichte (oder in der Wärme) rasch zu Selen reduziert, das in roten Flocken ausfällt (Berzelius).

Auch Schwefelselen ist lichtempfindlich,[2] wie A. Gutbier und J. Lohmann gelegentlich ihrer Studien über Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf selenige Säure fanden.

Das gelbe Hydrosol[3] des Schwefelselens geht bekanntlich beim Aufkochen, besonders in Gegenwart von Chlorwasserstoff, in rotes Gel[3] über, wie bisher wohl allgemein angenommen wurde, infolge der Temperaturerhöhung. Die Verfasser haben nun die Beobachtung gemacht, daß auch das Licht die Umwandlung begünstigt. Zur Sicherstellung dieser Beobachtung wurde eins von zwei Erlenmeyerkölbchen, die mit unter gleichen Bedingungen hergestellten Lösungen des gelben Sol gefüllt waren, belichtet, das andere vor Licht sorgfältig geschützt aufbewahrt. Jenes wurde schnell geändert, dieses blieb 12 Tage lang unverändert. Das gleiche Resultat wurde an einem feuchten, mit Sol getränkten Papier erhalten. Unter einem Negativ gelang die Herstellung eines allerdings wenig haltbaren Positivs. Ultraviolette Strahlen scheinen auch hier wie bei Silbersalzen die Hauptwirkung auszuüben. Durch andere Versuche konnten Gutbier und Lohmann erweisen, daß auch Druck die Umwandlung zur Folge hat.[4]

Selenotypie. Wilhelm Szigeti stellte auf indirektem Wege Selenbilder her. Er benutzte die Reduzierbarkeit des Ferridoxalates zu Ferrooxalat und die Reduzierbarkeit des Selendioxyds durch letzteres zu elementarem Selen zur Darstellung eines photographischen Positivs. Als Ferridoxalatlösung nahm er die Normaleisenlösung, wie sie bei der Platinotypie in Verwendung ist. Die Selenlösung war eine ziemlich konzentrierte Lösung von Selendioxyd. 2 Teile Eisenlösung mit 1 Teil Selenlösung gemischt, wurde auf gewöhnliches Zeichenpapier aufgetragen. Nach scharfem Trocknen bei 80° C. exponierte er dieses Papier in der Sonne unter einem Negativ. War das Papier frisch bereitet, so konnte man das Bild ohne Entwicklung deutlich sehen; ein älteres Papier mußte mit Kaliumoxalat entwickelt werden. Nach dem Fixieren in sehr verdünnter Salzsäure und tüchtigem Auswässern erhielt er ein unscheinbares Bild, welches aber durch Erhitzen auf einer mit Dampf geheizten Platte deutlich hervortrat. Die Farbe dieses Bildes ist eine eigentümlich gelbrote.[5]

---

1) Chem. Zentralbl. 1898. S. 1090; Jahrb. f. Phot. 1898. S. 468.
2) Gutbier und Lohmann (Zeitschr. f. anorgan. Chemie. 1904. Bd. 42, S. 325).
3) Vergl. Kapitel XXIV. S. 176, Fußnote 5.
4) Chem. Zentralbl. 1905. I, S. 206 u. 714.
5) Phot. Korresp. 1903. S. 452.

22. Tellurchlorid.

Über das Verhalten von reinem Tellur s. S. 109.

Tellurchlorid auf Papier wird im Lichte verändert, so daß Ferricyankalium dann ein blaues Bild erzeugt (Thorne Baker).[1])

23. Phosphorverbindungen.

Die Umwandlung des gelben Phosphors in amorphen roten Phosphor, das ist in eine andere allotrope Modifikation, wurde bereits in einem vorhergehenden Kapitel (s. S. 94) ausführlich besprochen. Es soll hier noch die Lichtempfindlichkeit von Phosphorwasserstoff erwähnt werden.

Phosphorwasserstoff wird in der Sonne unter Ausscheidung von Phosphor zersetzt; er verliert seine Selbstentzündlichkeit, weil sich das darin enthaltene PH_2 zersetzt: $6PH_2 = P_2H + 3PH_3$ (Thénard).

Der selbstentzündliche gasförmige Phosphorwasserstoff (PH_3) sowie der flüssige (P_4H_2) scheiden im Lichte den festen gelben, nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff (P_4H_2) ab (Leverrier).[2])

Schwefelphosphor wird im Sonnenlichte trübe (Böttger, Wicke).

E. Dervin fand, daß Lösungen eines Gemisches von Schwefel und Phosphorsesquisulfid in Schwefelkohlenstoff beim Belichten ein Gemisch von zwei Arten von Schwefelphosphor, P_2S_4 und P_8S_{11}, geben. Die Lichtwirkung braucht einen bis zwei Monate Zeit; eine Temperatur von 210° C. nur zwei Stunden. In beiden Fällen sind die Endprodukte gleich.[3])

Eine Lösung von Schwefel und Schwefelphosphor nebst etwas Jod in Schwefelkohlenstoff gibt im Sonnenlichte ein Gemisch von gewöhnlichem Phosphor, rotem Phosphor, Schwefel und Schwefelphosphor (Boulouch).[4])

24. Arsenverbindungen.

Über molekulare Umwandlung von Arsen im Lichte s. S. 109; über photochemische Oxydation desselben bei Luftzutritt s. S. 111. Über Schwefelarsen (Realgar) s. Sage.[5])

Metallisches Arsen in verdünnter Kalilauge erleidet bei Luftzutritt im Dunkeln eine Oxydation = 1,00, im violetten Lichte = 0,93 bis 1,00, im roten = 1,04 bis 1,20, im grünen = 1,00. Auch

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1902. S. 468.

2) Dammers Handb. d. anorg. Chemie. 1894. Bd. 1, S. 99.

3) Compt. rend. Bd. 138, S. 365; Chem. Zentralbl. 1904. Bd. 1, S. 784.

4) Ibid. S. 363; Ibid. S. 783.

5) S. Eders Geschichte d. Phot. 1905. 3. Aufl. S. 106 u. 109.

[redacted]

arsenige Säure in verdünnter alkalischer Lösung oxydiert im roten Lichte rascher, im violetten langsamer, als bei Lichtausschluß (Chastaing).[1])

Im Sonnenlichte überzieht sich ein Glasgefäß, welches Arsenwasserstoff enthält, in wenigen Tagen mit einer schwarzen Schicht von metallischem Arsen, während sich im Dunkeln nach 8 Tagen nur wenige schwarze Flocken absetzen. Jedoch scheidet sich selbst bei mehrmonatlicher Einwirkung der Sommersonne nicht alles Arsen ab (A. Vogel).[2])

Arsenigsaures Natron (Natriumarseniit) auf Papier ist sehr wenig lichtempfindlich; tränkt man solches Papier aber mit Zitronensäure, Oxalsäure oder Ameisensäure, so färbt sich dasselbe im Lichte gelbbraun; es bildet sich im Lichte arsensaures Natron, das sich mit Chromagenen der aromatischen Reihe färben läßt.[3])

25. Antimonverbindungen.

Antimonwasserstoff innerhalb einer Schwefel enthaltenden Röhre wird nur im Sonnenlichte unter Bildung von orangefarbigem Schwefelantimon zersetzt; darauf läßt sich ein photographisches Verfahren gründen (Spiller).[4])

26. Zinkverbindungen.[5])

Manche Sorten von Zinkoxyd sind lichtempfindlich, was Phipson einem Gehalt an einem neuen Elemente „Actinum" zuschrieb, dessen Schwefelverbindung in der Sonne unter Reduktion dunkel gefärbt werden soll, im Finstern aber durch Oxydation wieder hell wird.[6]) Cowley[7]) sowie Orc[8]) bestätigen die Angabe betreffend die Lichtempfindlichkeit gewisser Zinkverbindungen.

27. Bleiverbindungen.

Das Bleioxyd erleidet bei Zutritt von Luft und Licht eine photochemische Oxydation (vergl. S. 112). Bleioxyd, besonders auf nassem Wege erzeugtes, färbt sich im Lichte allmählich dunkler gelb,

---

1) Annal. chem. phys. 1877. S. 145; Auszug a. d. Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1877. S. 517.
2) Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 6, S. 347.
3) Liesegang, Photochem. Studien. 1894. I, S. 48.
4) Fortschr. d. Physik. 1876. S. 621.
5) Link (s. dieses Handbuch. Bd. I. 1. 3. Aufl. S. 109).
6) Chem. News. Bd. 43, S. 283; Bd. 44, S. 73.
7) Ibid. Bd. 44, S. 51 u. 167.
8) Ibid. S. 12.

orange und braun (Schönbein);[1]) es erleidet diese Veränderung nur bei Gegenwart von Sauerstoff, nicht im Vakuum oder im Wasserstoffgas, indem sich Mennige bildet (Becquerel);[2]) dies tritt namentlich bei Gegenwart von Alkali ein (Levol).[3]) Im roten Lichte erfolgt diese Oxydation rascher, als im violetten (Davy).

Das braune Bleisuperoxyd soll im Lichte hinter gelben und roten Gläsern die Farbe ändern, was einer Reduktion entsprechen würde.

Schwefelblei oxydiert sich nach Schönbein 1850[4]) im Lichte in dünnen Schichten rasch zu Bleisulfat und derselbe erhielt sogar photographische Kopien auf Schwefelbleipapier durch Entfärbung; Steinheil erzeugte 1852 gleichfalls auf diesem Wege Kopien.[5]) Vergl. S. 21 und 112.

Tränkt man ungeleimtes Papier mit sehr verdünnter Bleinitratlösung, trocknet und erzeugt dann durch Schwefelwasserstoff Schwefelblei (PbS), so genügt mehrstündige Einwirkung kräftigen Sonnenlichtes, um an der Luft weißes Bleisulfat ($SbSO_4$) zu erzeugen. Mitwirkung von Feuchtigkeit ist nicht erforderlich, da auch in völlig trockener Luft diese photochemische Wirkung erfolgt, jedoch befördert Feuchtigkeit die Reaktionsgeschwindigkeit. Im Finstern wirkt selbst reiner Sauerstoff auf Schwefelblei nicht merklich ein (Schönbein).[6])

Jodblei verliert bei Gegenwart von Feuchtigkeit und Luft im Lichte Jod und geht in Bleioxyd und Karbonat über; das Gemenge von Bleijodid und Stärke wird im Sonnenlichte blau (Schönbein,[7]) Roussin,[8]) Schmid).[9]) Jodblei im violetten oder grünen Lichte lange Zeit aufbewahrt, ändert sich anscheinend nicht, bläut sich aber beim Mischen mit Stärke dann rascher, als solches, welches im Finstern oder im roten Lichte aufbewahrt war (Chastaing).[10])

Auch E. Valenta untersuchte die photochemische Reaktion von Jodblei und Stärke auf Papier als lichtempfindliches Material für

1) Fortschr. d. Physik. 1850. S. 522.

2) Becquerel, „La Lumière". 1868.

3) Annal. chem. phys. Bd. 47, S. 191.

4) Fortschr. d. Physik. 1850. S. 522.

5) Phot. Mitt. Bd. 8, S. 188.

6) Schönbein, Über den Einfluß des Sonnenlichtes auf die chemische Tätigkeit des Sauerstoffs. 1850.

7) Fortschr. d. Physik. 1848. S. 195.

8) Polyt. Zentralbl. 1856. S. 1076; Compt. rend. Bd. 42, S. 636.

9) Poggend. Annal. d. Chemie. Bd. 127, S. 493; Chem. Zentralbl. 1866. S. 606.

10) Annal. chem. phys. 1877. S. 145; Ausz. a. d. Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1877. S. 517; Eder, Über d. chem. Wirkungen d. farbigen Lichtes. 1879; Ausz. a. d. Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1880.

Positivpapier[1]) und fand, daß demselben keine Bedeutung für den photographischen Kopierprozoß zukommt.

Lüppo-Cramer[2]) emulsionierte Jodblei in Gelatine, wusch die Emulsion, überzog Glasplatten damit, trocknete sie und setzte sie dem Tageslichte aus. Nach einigen Stunden entsteht eine schwache Dunkelfärbung und das Lichtbild läßt sich mit photographischen physikalischen Entwicklern (z. B. mit saurer Metollösung und Silbernitrat) entwickeln, indem metallisches pulveriges Silber an den Bildstellen sich niederschlägt.

Ebensogut wie mit dem Metol-Silberverstärker kann man mit Stärkekleister „entwickeln", der unter Bildung von Jodstärke das schwach sichtbare Bild sofort intensiv schmutzig grün werden läßt. Die Stärke spielt hierbei in hohem Grade die Rolle eines chemischen Sensibilisators. Trägt man nämlich auf die Jodblei-Gelatineplatten stellenweise dünnen Stärkekleister auf, so färben sich bei der Belichtung diese Stellen sehr bald intensiv, während nach gleich langer Belichtungszeit und darauffolgendem Betupfen mit Kleister noch keinerlei Wirkung nachgewiesen werden kann. Verleiht man der Jodbleigelatine vor dem Gießen der Platten Stärkekleister ein, so ergibt sich nach dem Trocknen keine größere Empfindlichkeit als bei den Platten ohne Stärke; erst wenn man die Platten anfeuchtet, tritt die sensibilisierende Wirkung wieder ein. Feuchtigkeit allein bewirkt aber (auf einer stärkefreien Kontrollplatte) keine Empfindlichkeitssteigerung (Lüppo-Cramer).

Bleibromid. Die Wirkung des Lichtes auf Bleibromid ($PbBr_2$) studierte R. S. Norris,[3]) nachdem bereits Wells[4]) die Lichtempfindlichkeit dieses Salzes erwähnt hatte. Bleibromid dunkelt am Lichte viel langsamer als Bromsilber. Das dunkle Produkt wurde in Wasser und etwas Salpetersäure gelöst und das Brom bestimmt; es ergab sich ein Verlust von 2—4 % Brom zufolge der Lichtwirkung. Eine andere Probe von $PbBr_2$ wurde in dünnen Schichten während zwei Wochen dem Sonnenlichte ausgesetzt; es war weniger dunkel, als kürzer belichtetes (d. i. eine Art Solarisation), woraus Norris schließt, daß das Blei während der langen Belichtung sich oxydiert habe. Reines Bleibromid wird im Lichte sowohl in Kristallen als in geschmolzenem Zustande in Wasserstoff- oder Sauerstoffatmosphäre dunkel; es dürfte somit eine Dissoziationserscheinung vorliegen.[5])

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1892. S. 442; Phot. Korresp. 1891.
2) Ibid. 1903. S. 35.
3) Amer. Chem. Journ. 1895. Bd. 17, S. 189; Phot. News. 1895. S. 455
4) Amer. Journ. Sci. 1893. Bd. 45, S. 134.
5) Jahrb. f. Phot. 1896. S. 442; 1902. S. 468.

Bleisalzlösungen in Fixiernatron. K. A. Hofmann und V. Wölfl machten die Beobachtung, daß verdünnte Lösungen von Bleichlorid, -bromid, -jodid und -sulfocyanid in Natriumthiosulfat, bei niederer Temperatur im direkten Lichte schön mennigrote Abscheidungen geben, während im Dunkeln nur schwarzes Schwefelblei ausfällt. Die Abscheidungen erwiesen sich als Halogenbleipolysulfide, und oben Genannte isolierten Chlorblei- und Jodbleisulfide, denen sie die Formel $PbS \cdot PbCl_2$ und $3\,PbS \cdot 2\,PbCl_2$ bezw. $J \cdot PbS_2$ und $PbS_2Pb \cdot J$ zuschreiben. Bei der Probe, welche Lichtarten am günstigsten für die Bildung der genannten Produkte sich erweisen, ergab sich, daß Licht von kurzer Wellenlänge am schnellsten eine Abscheidung von rotem Jodbleipolysulfid bezw. des analogen Chlorproduktes herbeiführt.[1])

28. Thalliumverbindungen.

Das Thalliumchlorür ($TlCl$) scheidet sich aus Lösungen von Thalliumoxydulsalzen auf Zusatz von Salzsäure als weißer Niederschlag ab, welcher am Lichte violett wird (Hebberling).[2])

29. Kupfer.

Zahlreiche Kupferverbindungen verändern sich im Lichte analog vielen anderen Metallverbindungen nach zweierlei Typen von Prozessen. Viele Kuprisalze erleiden im Lichte eine Reduktion zu Kuprosalzen, während andererseits gewisse Kuprosalze im Lichte entweder rascher oxydieren als im Dunkeln oder vielleicht eine intermolekulare Umlagerung erfolgt.

Kupferchlorid (Kuprichlorid, $CuCl_2$) auf Papier erleidet im Sonnenlichte eine schwache Reduktion zu Chlorür (= Kuprochlorid $= Cu_2Cl_2$), ohne die Farbe merklich zu verändern; aber Silbernitrat macht ein schwaches Lichtbild sichtbar,[3]) somit hatte sich partiell Kuprochlorid gebildet (Cu_2Cl_2). Es herrscht also die Tendenz der Photolyse nach dem Schema $2\,CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + Cl_2$. Kupferchlorid ($CuCl_2$), in Äther oder Alkohol gelöst, wird im Sinne dieser Reaktion im blauen und weißen Lichte zu Chlorür reduziert (Gehlen, Neumann).[4])

Löst man Kupferchlorid in Kollodium und trägt dies auf Papier auf, so kann man schwache Lichtbilder darauf kopieren (Renault).

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1904. Bd. 37, S. 249.

2) Annal. d. Pharm. 1865. Bd. 134, S. 11; Jahresber. f. Chemie. 1865. S. 249.

3) Meusel (Zeitschr. f. Chemie. 1870. S. 501).

4) Schweigg. Journ. Bd. 13, S. 358.

[redacted]

Obernetter kombinierte Kupferchlorid und Eisenchlorid (1864) zu einem eigentümlichen photographischen Kopierverfahren auf Papier, bei welchem Licht Kupferchlorür erzeugt, das beim Behandeln mit Rhodankaliumlösung unlösliches Kupferrhodanür bildet; dieses wird mit Ferricyankalium rot gefärbt oder in anderer Weise getönt (s. Bd. 4 dieses Werkes); das Verfahren hat keine praktische Verwendung gefunden.

Kupferchlorür (Kuprochlorid, Cu_2Cl_2) ist in völlig trockenem Zustande lichtbeständig (Rosenfeld), verändert sich jedoch bei Gegenwart von Feuchtigkeit rasch unter dem Einflusse des Lichtes.

Kupferchlorür färbt sich, namentlich im feuchten Zustande, im Lichte violett bis schwarzbraun (A. Vogel,[1] Wöhler, Grüne,[2] Rosenfeld);[3] die Veränderung erfolgt sowohl unter Wasser als schwefliger Säure, aber nicht unter Eisessig (Rosenfeld). Wöhler nahm an, daß sich im Lichte ein Oxychlorür des Kupfers bilde. Nach M. Gröger aber zerfällt das Kupferchlorür, indem es im Sonnenlichte mit der Zeit schwarz und schließlich dunkelkupferbraun wird, nach der Gleichung:

$$Cu_2\,Cl_2 = Cu + Cu\,Cl_2.$$

Diese Reaktion strebt einem Gleichgewichtszustande zu; dementsprechend unterbleibt die Lichtreaktion bei Gegenwart von Kupferchlorid.[4])

Das Kupferchlorür (Cu_2Cl_2) ist im trockenen Zustande vollständig unempfindlich gegen Licht. Ebenso das im Platintiegel geschmolzene und dann pulverisierte.[5]) Amorphes Kupferchlorür, welches bei Licht- und Luftabschluß getrocknet wurde, färbt sich im Lichte etwas gelblich. Befeuchtet man es jedoch mit etwas Wasser, so wird es beim Belichten rasch schmutzig-violett und schwarzbraun.[6]) Auch die in wässeriger, schwefliger Säure befindlichen Kristalle werden schon nach 5 Minuten vollständig kupferfarben und metallglänzend. Die Veränderung geht indessen nur an der Oberfläche vor sich, indem die undurchsichtig gewordenen Kristalle den Zutritt des Lichtes zu den darunter liegenden abhalten. Die schweflige Säure ist ohne Mitwirkung bei dem photolytischen Prozesse und dient nur zur Verhinderung einer Oxydation.[7]) Von verdünnter Salpetersäure wird das Kupferchlorür bei Lichtabschluß gar nicht angegriffen, dem Lichte ausgesetzt, werden die Kristalle jedoch schnell schwarz und kupferglänzend. Auch unter verdünnter Schwefelsäure ist es lichtempfindlich,

1) Jahresber. d. Chemie. 1859. S. 223.

2) Ibid. 1864. S. 279.

3) Chem. Zentralbl. 1879. S. 372.

4) Ibid. 1901. II, S. 1041.

5) Renault (Phot. Arch. 1865. S. 23).

6) A. Vogel (N. Rep. Pharm. VII, S. 481; Dinglers polytechn. Journ. Bd. 15, Seite 157).

7) Wöhler (Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. 130, S. 374; Zeitschr. d. Chemie u. Pharm. 1864. S. 412).

aber bei weitem nicht so stark, wie unter Salpetersäure. Mit Eisessig gewaschen, findet keine Veränderung statt.[1])

Die Lichtempfindlichkeit des Kupferchlorür gibt einen hübschen Vorlesungsversuch ab: Kocht man Kupferoxyd und Streifen von metallischem Kupfer mit konzentrierter Salzsäure, bis die Lösung klar ist, so erhält man gelöstes Kupferchlorür. Läßt man einige Minuten absetzen und gießt die Lösung dann in einen mit Wasser gefüllten Glaszylinder, so setzt sich weißes kristallinisches Kupferchlorür ab. Man wäscht durch Dekantieren ein- oder zweimal aus und setzt den Glaszylinder mit dem Kupferchlorür dem starken elektrischen Bogenlichte aus: Es färbt sich die dem Lichte zugewandte Seite in mehreren Minuten dunkel, die dem Lichte abgewendete bleibt weiß. — Taucht man eine polierte Kupferplatte in starke neutrale Kupferchloridlösung (durch Kochen von Kupferchlorid mit Kupferoxyd), so wird sie grau (Bildung von Chlorür). Legt man schwarzes Papier darauf, so kann man bei elektrischem Lichte leicht ein Lichtbild kopieren.

Eine Emulsion von Kupferchlorür und Zitronensäure in Kollodium oder Gelatine ist wenig empfindlich, wird aber sofort lichtempfindlich, wenn man etwas Eisenchlorid zusetzt (Liesegang).[2]) [Es handelt sich also um primäre photochemische Reduktion des Ferrisalzes zu Ferrosalz (Eder).]

Kupferbromür ($Cu_2 Br_2$) färbt sich im Sonnenlichte blau und löst sich dann schwieriger als vorher in Fixiernatron oder Chlornatrium (Renault).

Das Kupferjodür ($Cu_2 J_2$) ist am Lichte weit weniger veränderlich als das Chlorür oder Bromür (Renault). Eine Emulsion von Kupferjodür in Gelatine ist nach dem Waschen, Aufgießen auf Glas und Trocknen lichtbeständig (Lüppo-Cramer).[3]) [Über die Lichtempfindlichkeit der Doppelverbindung von Kupferjodür mit Quecksilberjod s. beim Quecksilber.]

Nach E. Schneeberger ist Ammoniak für Kupferjodür ein Sensibilisator; es wird im Lichte und an der Luft rascher blau, als im Finstern. Bei Luftabschluß wird Kupferjodür unter Ammoniak im Lichte schwarz. Emulsionen von Kupferjodür mit Gelatine auf Glasplatten färben sich im Lichte unter schwach ammoniakalischem Wasser schwarz; im Finstern verschwindet die Schwärzung allmählich wieder und geht in Weiß über. Verdünnte Schwefelsäure wirkt wie ein Entwickler auf belichtete Kupferjodürplatten. Wird Kupferoxydul in Gelatine emulsioniert und belichtet, dann in verdünnte Schwefelsäure gebracht, so schwärzt sich die Platte an den belichteten Stellen.[4])

Auch mit Chlor, Brom oder Jod geräucherte **Kupferplatten** zeigen sehr deutlich Lichtempfindlichkeit (Carlemann,[5]) Salmon

1) Rosenfeld (Chem. Zentralbl. 1879. S. 372; Ber. 1879. S. 954).
2) Phot. Archiv. 1892. S. 317 und 326.
3) Eders Jahrb. f. Phot. 1904. S. 13.
4) Ibid. 1900. S. 541.
5) Journ. f. prakt. Chemie. 1854. S. 475.

und **Garnier**,[1] **Renault**);[2] chlorierte Kupferplatten zeigen ein Maximum der Wirkung zwischen *H* und *M* und ein zweites bei *D*; bromierte Kupferplatten weisen eine ähnliche Farbenempfindlichkeit auf.[3])

Taucht man eine Kupferplatte in eine Lösung, welche Chlor abzugeben vermag (Renault), z. B. von Eisenchlorid[4]) (weniger gut wirkt Kupferchlorid oder Königswasser),[5]) so bedeckt sie sich mit einer hellgrünen zusammenhängenden mikroskopisch-kristallinischen Schicht, welche an feuchter Luft schwarz wird. Ähnlich wirkt Aussetzen des Kupfers in Chlordämpfen; eine besonders empfindliche Form erhält man, wenn man das Kupfer vorher oberflächlich oxydiert (Renault). Die Fixierung der Bilder soll mit verdünnter Schwefelsäure gelingen und das Versilbern mit silberhaltigen Fixierbädern möglich sein (Liesegang).

Eine mit Kupferfluorid behandelte Kupferplatte überzieht sich oberflächlich mit Kupferfluorür und schwärzt sich dann am Lichte, aber langsamer als Kupferchlorür (Renault).

Kupfersalze gemischt mit Chromaten dienen zu eigentümlichen photographischen Kopierverfahren (s. dieses Handb. Bd. IV, S. 267).

Hier sei auch erwähnt, daß man auf Kupferplatten, welche mit Jod, Brom oder Chlor geräuchert sind, nach dem Belichten in der Kamera mittels Quecksilberdämpfen nach Art der Daguerreotypen Bilder entwickeln kann; diese Beobachtung machte zuerst Talbot und ließ sich 1841 darauf ein Patent geben,[6]) dann zur selben Zeit Kratochwila,[7]) später auch Schultz-Sellack.[8])

Eine mit Kupferbromid bromierte Kupferplatte gibt in der Camera obscura (bei sechsmal längerer Belichtung als eine nasse Kollodiumplatte) ein unsichtbares (latentes) Lichtbild, das mit alkalischer Pyrogallollösung oder Kaliumferrooxalat nach Art einer Bromsilberplatte entwicklungsfähig ist; es ist mit schwacher Cyankaliumlösung fixierbar (Liesegang).

Auch Waterhouse beschrieb im Jahre 1882[9]) den Versuch, Kupferplatten durch Baden in Bromwasser oder Kupferchlorid zu sensibilisieren; sie wurden dann belichtet, mit Pyrogallol-Ammoniak oder Ferrooxalat entwickelt und mit Fixiernatron oder Cyankalium fixiert.

---

1) Jahresber. d. Chemie. 1855. S. 189.
2) Phot. Archiv. 1865. S. 25 und 81.
3) Becquerel, La Lumière. 1868.
4) Liesegang empfiehlt Ansäuern der Eisenchloridlösung mit Zitronensäure (Phot. Archiv. 1892. S. 24).
5) Liesegang a. a. O.
6) Dinglers polytechn. Journ. Bd. 82, S. 192.
7) Ibid. Bd. 81, S. 149.
8) Phot. Archiv. 1872. S. 262.
9) The Phot. Journ. 1882. S. 100.

Die Bilder waren unvollkommen. Bei seinen späteren Versuchen[1]) räucherte Waterhouse die Kupferplatten mit Jodbromdämpfen. Bilder darauf (10 Minuten Exposition in der Kamera) ließen sich mit alkalischem Entwickler hervorrufen. Besonders günstig wirkte Chlorbrom auf Kupferplatten.

Nach dem Photographischen Archiv (1895, S. 198) ist mit Kupfervitriol getränktes Papier lichtempfindlich. Wird es zur Hälfte dem starken Sonnenlichte während einer Stunde ausgesetzt, so wird diese Partie durch Silbernitrat, Chlorgold, Pyrogallol, Gallussäure dunkler (graubraun bis violett) gefärbt; es soll eine Zersetzung des Kupfersulfats, sowie des Papieres selbst vorliegen.[2])

Kupferoxalat auf Papier ändert sich im Lichte nicht sichtbar, jedoch läßt sich mit Gold- oder Platinsalzen ein schwaches Bild entwickeln (Liesegang).[3])

Natriumkupferoxalat schwärzt sich im Lichte (A. Vogel); bei Gegenwart von Eisenoxalat scheidet das Kupferdoppelsalz im Lichte metallisches Kupfer ab (Ehrmann[4]). Das anologe Kalium- und Ammoniumdoppelsalz ist lichtbeständig (Eder).

Kupfercitrat auf Papier ist ziemlich lichtempfindlich; es wird blaugrau und kann durch Silbernitrat, Rhodanammonium usw. deutlicher gemacht werden; ähnlich verhält sich das weinsaure Salz (Liesegang).

R. E. Liesegang stellte die Lichtempfindlichkeit von zitronensaurem und weinsaurem Kupferoxyd und anderer Kupfersalze[5]) fest. Er fand, daß Kupfercitrat auf Papier nach 3 Stunden in der Sonne ein schwach braunes Positiv gibt, welches sich mit Silbernitrat wenig verstärken läßt. Das latente Bild, welches nach viertelstündiger Belichtung entsteht, läßt sich mit Rhodanammonium intensiv schwarz entwickeln. Jedoch ist der Grund nicht rein und das Bild verschwindet beim Waschen. Mit einer kleinen Menge von Bromkalium verhält sich das Kupfercitrat ganz anders. Das schmutzig gelbbraun gefärbte Papier bleicht an den belichteten Stellen aus; auch dieses Bild läßt sich mit Rhodanammonium entwickeln. — Eine Mischung von Kupferchlorür und Apfelsäure gibt in der Sonne kein sichtbares Bild, jedoch läßt es sich mit Silbernitrat schwarz hervorrufen. — Milchsaures Kupferoxyd gibt nach 2½ Stunden in der Sonne ein schwach olivenfarbiges Bild, welches sich mit Silbernitrat braun hervorrufen läßt. — Kupfernitroprussid wird im Lichte schieferfarbig.

Alkalische weinsaure Kupferlösung zersetzt sich im Lichte (Fehling).[6]) Die normale Fehlingsche Lösung scheidet im Sonnen-

---

1) The Phot. Journ. 1898. Bd. 23, S. 49.
2) Eders Jahrb. f. Phot. 1896. S. 444.
3) Phot. Archiv. 1892. S. 229.
4) Buchner (Repert. d. Pharm. Bd. 49, S. 112).
5) Phot. Archiv. 1892. S. 279; Eders Jahrb. f. Phot. 1893. S. 374.
6) Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. 72, S. 106.

[redacted]

lichte ungefähr 30 bis 40mal mehr Kupferoxydul aus, als im Dunkeln; die mit 6 Vol. Wasser verdünnte Lösung, welche im Dunkeln sehr haltbar ist, wird im Lichte noch ziemlich rasch zersetzt (Eder).[1])

Fehlingsche Lösung, sowie das analoge traubensaure Kupferkali absorbieren einerseits das rote Ende des Spektrums, ohne daß dadurch die chemische Zersetzung herbeigeführt würde, und andererseits ultraviolettes Licht; diese kurzwelligen Strahlen führen die photochemische Reduktion[2]) zu Kupferoxydul herbei (s. S. 11). — Chloroform reduziert Fehlingsche Kupferlösung bei Einfluß von Licht.[3])

30. Quecksilberverbindungen.

Das Quecksilber bildet, ähnlich wie das Kupfer, zwei Reihen von Verbindungen, welche sich vom Quecksilberoxydul (Hg_2O) und Quecksilberoxyd (HgO) ableiten und Merkuro- resp. Merkuriverbindungen genannt werden. Beide Reihen von Verbindungen werden durch Licht beeinflußt.

Quecksilberoxydul (Hg_2O) wird schon durch zerstreutes Licht in Quecksilber und Quecksilberoxyd zerlegt;[4]) dasselbe geschieht im Finstern bei 100° C. — Es liegt also eine Spaltung vor nach dem Schema $Hg_2O = Hg + HgO$. — Quecksilberoxydul färbt sich im roten Lichte unter Sauerstoffaufnahme rot; violettes Licht zerstört wieder die rote Farbe (Davy); da der Prozeß auch im Vakuum vor sich geht (Becquerel),[5]) liegt hier wahrscheinlich ein Zerfallen in metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd vor.[6])

Lüppo-Cramer versuchte Quecksilberoxydul in Gelatine zu emulsionieren und damit entwicklungsfähige Lichtbilder herzustellen, jedoch mit negativem Erfolge.[7])

Andererseits ist auch das Quecksilberoxyd (Merkurioxyd, HgO) lichtempfindlich; es hat die Tendenz, Sauerstoff beim Belichten zu verlieren.[8])

---

1) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. Juni 1885; s. auch Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. 1904. II, S. 23.

2) A. Byk (Zeitschr. f. physik. Chemie. 1904. Bd. 59, S. 641).

3) Archetti (Journ. Chem. Soc. 1902. S. 485).

4) Schrötter, Chemie. 1849. II, S. 297.

5) Becquerels „La Lumière". 1868.

6) Suckow, Über die chem. Wirkungen des Lichtes. 1832. S. 40 u. Poggend. Annal. Bd. 32, S. 387.

7) Eders Jahrb. f. Phot. 1903. S. 40.

8) Vergl. Eders Gesch. d. Phot. 1905. 3. Aufl.

Rotes und gelbes Quecksilberoxyd wird im Lichte unter Sauerstoffverlust dunkel (Abildgaard 1800,[1]) Harup 1802,[2])[1]) indem es oberflächlich in Metall und Sauerstoff (Guibourt) oder weil es in ein Gemenge von Oxydul und Metall übergeht; dabei wirken besonders die violetten Strahlen (Seebeck,[3]) Dulk,[4]) Chastaing,[5]) Donovan).[6])

Das rote Quecksilberoxyd zersetzt sich im Lichte rascher als das gelbe Quecksilberoxyd (Spaltung in Metall und Sauerstoff); Feuchtigkeit befördert in beiden Fällen die Lichtreaktion (Berthelot.[7])

Über die Lichtempfindlichkeit des Zinnobers (Schwefelquecksilber) s. S. 120. — Quecksilber und Schwefel vereinigen sich in zugeschmolzenen Röhren nur bei Lichtzutritt zu rotem, sonst zu schwarzem Schwefelquecksilber (Schrötter).[8])

Merkuronitrat, $Hg_2(NO_3)_2 + 2H_2O$, ist für sich allein oder in einer wässerigen Lösung nicht lichtempfindlich, wohl aber auf Papier, wenn dieses mit einer Lösung dieses Salzes imprägniert und getrocknet ist. Es erfährt zwar im Lichte keine sichtbare Veränderung, wohl aber entwickelt eine mit Weinsäure angesäuerte Eisenvitriollösung auf Merkuronitratpapier ein schwarzes Lichtbild (Namias)[9]).

Sowohl das Merkurochlorid (Hg_2Cl_2), als das Merkurichlorid ($HgCl_2$) sind unter gewissen Umständen lichtempfindlich.

Feuchtes Quecksilberchlorür (Merkurochlorid oder Calomel, Hg_2Cl_2) wird in der Sonne grau (Neumann,[10]) A. Vogel,[11]) Suckow);[12]) jedoch scheint die Anwesenheit reduzierender organischer Substanzen hierzu erforderlich zu sein.[13]) Über Quecksilberchlorürgelatine s. Lüppo-Cramer.[14])

---

1) Eder, Gesch. d. Phot. 3. Aufl. 1905. S. 96 u. 99.

2) Hunt, Researches on light. 1. Aufl. 1844; 2. Aufl. 1854.

3) Landgrebe, Über das Licht. 1834.

4) Journ. f. pr. Chemie. Bd. 3, S. 225.

5) Chastaing (Annal. chem. phys. 1877. S. 145; Auszug aus d. Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1877. S. 517). — Eder, Über d. chem. Wirkungen des farbigen Lichtes. 1879; (Auszug a. d. Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1880).

6) Gmelin, Handb. d. anorg. Chemie. 6. Aufl. 1875. Bd. III, S. 747.

7) Compt. rend. 1898. Bd. 127, S. 144.

8) Wiener Akad. Ber. Bd. 66 (3).

9) Phot. Korresp. 1895. S. 342.

10) Eder, Gesch. d. Phot. Bd. I dieses Handbuches. 3. Aufl. 1905. S. 55.

11) Landgrebe, Über das Licht. 1834.

12) Suckow, Über die chem. Wirkungen des Lichtes. 1832; Poggend. Annal. Bd. 32, S. 387.

13) Berthelot (Compt. rend. 1898. Bd. 127).

14) Phot. Korresp. 1904. S. 119.

[redacted]

Quecksilberchlorid (Merkurichlorid = Sublimat = $HgCl_2$) erscheint in trockenem Zustande nicht lichtempfindlich, zersetzt sich aber in wässeriger Lösung in Chlorür, Salzsäure und Sauerstoff (Boullay,[1]) Davy). Dabei trübt sich die klare Lösung des Quecksilberchlorids und scheidet einen weißen Niederschlag von Merkurochlorid (Calomel, Hg_2Cl_2) aus, wobei die Reaktion wahrscheinlich nach dem Schema

$$4\,HgCl_2 + 2\,H_2O = 2\,Hg_2Cl_2 + O_2 + 4\,HCl$$

vor sich geht; in gelben Gläsern geht diese Zersetzung aber nicht vor sich, sondern nur in blauen oder weißen.[2]) Ein Überschuß von Salzsäure und Chlorammonium hindert die Zersetzung.[3]) Die Lösungen in Äther und Alkohol zersetzen sich ungleich rascher,[4]) ebenso Gemische mit Oxalsäure (Planche, Becquerel),[5]) nach der Gleichung $2\,HgCl_2 + C_2O_4H_2 = Hg_2Cl_2 + 2\,CO_2 + 2\,HCl$, bei welchen aber die photochemische Zersetzung in unlösliches Quecksilberchlorür und Kohlensäuregas durch Freiwerden von Salzsäure bald abnimmt, während nach Zusatz von Ammoniumoxalat der Prozeß regelmäßiger verläuft (Eder) und zwar nach der Gleichung $2\,HgCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = Hg_2Cl_2 + 2\,CO_2 + 2\,NH_4Cl$. Diese Gemische werden zur Aktinometrie benutzt (s. u.). Eine raschere Zersetzung der Quecksilberchloridlösung im Lichte erfolgt auch nach Zusatz von Ameisensäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Äpfelsäure, Rohrzucker, Tannin (Eder),[6]) Glyzerin.[7])

Das Edersche Aktinometergemisch besteht aus einer Lösung von Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat. Es läßt im Sonnenlichte rasch einen weißen Niederschlag von Quecksilberchlorid fallen. Nach Roloff[8]) sind in dieser Quecksilberlösung jedoch die genannten Salze nicht unzersetzt nebeneinander vorhanden, sondern es dürften sich Salze der Quecksilberoxalatchlorwasserstoffsäure wie $(NH_4)_2 \cdot (HgC_2O_4)Cl_2$ und $(NH_4)_2(HgC_2O_4)_2Cl_2$ bilden, welche wieder in ihre Komponenten NH_4Cl, $HgCl_2$, HgC_2O_4, $(NH_4)_2C_2O_4$ usw. zerfallen; daneben sind sie elektrolytisch dissoziiert. Roloff zeigt, daß sich die Lichtreaktion nicht zwischen oder innerhalb der undissoziierten Moleküle abspielt, sondern es wirkt das Licht auf die Merkuri- und Oxalionen. Auf Grund seiner Untersuchungen sucht Roloff die Lichtempfindlichkeit der Ederschen Lösung zu steigern. Er fand: 1. Daß verdünnte Lösungen relativ lichtempfindlicher sind als eine konzentrierte, was bereits Eders

---

1) Landgrebe, Über das Licht. 1834.
2) Eders Jahrb. f. Phot. 1902. S. 467.
3) Wiener Akad. Ber. Bd. 80 (2), S. 636: Ausz. Beibl. Ann. Phys. Chem. 1880.
4) Trommsdorffs N. J. Pharm. Bd. 10, 1, S. 188.
5) Becquerels „La Lumière“. 1868.
6) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. Okt. 1879; Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. 1904. II, S. 1.
7) Archetti (Eders Jahrb. f. Phot. 1903. S. 408).
8) Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 13, S. 330.

Versuche ergeben hatten. 2. Zusätze von Salpetersäure oder Kaliumnitrat steigern die Lichtempfindlichkeit, weil das neugebildete Merkurinitrat erheblich stärker dissoziiert ist als das Quecksilberchlorid. 3. Sättigen mit Kohlensäure wirkt aus unbekannter Ursache sensibilisierend, und deshalb soll CO_2 aus dem Reaktionsgemisch durch einen Luftstrom entfernt werden, um diesen unbekannten Faktor zu eleminieren. 4. Das Maximum der Empfindlichkeit wird erreicht, wenn soviel Oxal- als Merkuriionen in Lösung sind, als darin nebeneinander existieren können. Roloff trägt so lange in konzentrierte Ammoniumoxalatlösung festes Merkurinitrat $[Hg(NO_3)_2]$ ein, bis Merkurioxalat ausfällt, und filtriert. Diese Lösung ist dreieinhalbmal lichtempfindlicher als das Gemisch von Ammoniumoxalat und Quecksilberchlorid.

Wie J. H. Kastle und W. A. Beally[1]) nachwiesen, ist die Reduktion des Quecksilberchlorids durch Oxalsäure innerhalb gewisser Grenzen der Belichtung direkt proportional; eine Spur Permanganat (ebenso Eisenchlorid, Eisenalaun, Goldchlorid, Platinchlorid, Thalliumchlorid, Chromalaun, Urannitrat, Jodsäure, Kaliumbromat, Ammonpersulfat, Chlorwasser usw.) bewirkt bei der Anwesenheit von Oxalsäure sofort starke Abscheidung von Quecksilberchlorür. Vergleiche über diese Lichtreaktion auf Quecksilbersalze S. 82; ferner im Kapitel „Aktinometrie".

Nach Jodlbauer und Tappeiner bewirken fluoreszierende Farbstoffe eine Steigerung der Lichtempfindlichkeit von Eders Reaktionsgemisch (vergl. S. 46.)[2])

Quecksilberbromid ($HgBr_2$) verhält sich dem Chlorid analog. — Über Quecksilberbromürgelatine s. Lüppo-Cramer.[3])

Feuchtes Quecksilberjodür (Hg_2J_2) färbt sich im Lichte dunkel bis schwarz (Artus);[4]) besonders im blauen und violetten, auch im grünen Lichte (Chastaing).[5]) Es bildet sich hierbei nach Eder fein verteiltes metallisches Quecksilber, welches die Schwärzung herbeiführt, nebst Quecksilberjodürjodid nach der Gleichung $3 Hg_2J_2 = 2 Hg + Hg_4J_6$. Der Prozeß geht auch bei Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit im Lichte vor sich.[6])

Quecksilberjodür, durch Eintauchen von Jodkollodium in ein Quecksilberoxydulnitratbad auf Glas erzeugt, nimmt durch kurze Belichtung ein unsichtbares Bild an, welches sich mit angesäuerter Pyrogalluslösung und Silbernitrat entwickeln läßt (Schnauß).[7]) — Über Quecksilberjodürgelatine vergl. die Studien von Lüppo-Cramer.[8])

---

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1902. S. 467.

2) Phot. Mitt. 1905. S. 296; Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 38, S. 2602.

3) Phot. Korresp. 1903. S. 618; 1904. S. 119.

4) Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 8, S. 63.

5) Chastaing (Ann. chem. phys. 1877. S. 145; Ausz. Beibl. Ann. Phys. Chem. 1877. S. 517). Eder, Über die chemischen Wirkungen des farbigen Lichtes. 1879; Ausz. Beibl. Ann. Phys. Chem. 1880.

6) Eder (Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. 1885. Bd. 92).

7) Phot. Arch. 1875. S. 13. — Bromquecksilber fand Schnauß nicht lichtempfindlich.

8) Phot. Korresp. 1903. S. 615; 1904. S. 118.

Quecksilberjodid (HgJ_2). Die gelbe Modifikation desselben wird bei Druck (vergl. S. 25) rot unter Wärmeabgabe.[1]) Die rote Form wird beim Erhitzen wieder gelb.

Quecksilberjodid auf Papier wird braun (Hunt),[2]) besonders im blauen Lichte (Slater).[3])

Quecksilberjodid liefert in Gelatine emulsioniert stets die sehr wenig lichtempfindliche gelbe Modifikation, in Gummiarabikumlösung bildet sich dagegen stets die in viel höherem Grade lichtempfindliche rote Modifikation des Quecksilberjodids (Lüppo-Cramer).[4])

Die direkte sichtbare Veränderung des Quecksilberjodids (HgJ_2) im Lichte ist eine geringfügige, noch weit geringer als z. B. von Jodsilber (Lüppo-Cramer). Über das Verhalten von Quecksilberjodid in Form einer Emulsion in wässeriger Gelatinelösung stellte Lüppo-Cramer[5]) interessante Versuche an, welche den Einfluß des Bindemittels und der Temperatur auf das photochemische Verhalten zum Gegenstande haben. Mischt man Quecksilberchlorid mit Jodkalium in wässeriger Gelatinelösung, so erhält man stets eine gelblichweiße Modifikation von Quecksilberjodid.

Die gelblichweiße Modifikation des Quecksilberjodids geht beim Kochen der Emulsion oder langem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur immer mehr in das charakteristische Scharlachrot des ausgefällten Jodquecksilbers (rote Modifikation) über. Der Übergang der gelblichweißen Modifikation in die rote ist mit einer Vergröberung des Korns verbunden.

Der Übergang der gelblichen Modifikation in die rote vollzieht sich auch, wenn man die alkoholische Lösung des ausgefällten roten Jodids in Wasser oder sehr verdünnte Gelatinelösung gießt. Es fällt zunächst gelblichweißes Jodquecksilber aus, welches nach längerem Stehen in die rote Form übergeht.

In emulgierter Form erhält man das rein rote Quecksilberjodid direkt, wenn man anstatt Gelatine Gummiarabikum verwendet.

Die rote Jodquecksilberemulsion besitzt im Verhältnis zur gelben eine sehr hohe Lichtempfindlichkeit, sie beträgt etwa den dritten Teil der Empfindlichkeit einer Chlorbromsilberemulsion des Handels, wie selbe zu Diapositiven Verwendung finden. Belichtet man unter einem normalen Negativ drei bis fünf Sekunden im diffusen Tageslicht, so erhält man bei der Hervorrufung mit Metolpottasche und andern kräftigen Entwicklern ausexponierte Bilder ohne jede Tendenz zur Schleierbildung. Die Jodquecksilberemulsion gibt indessen niemals eine so vollkommene Deckung bei der Entwicklung wie Halogensilberemulsionen, wohl infolge der weniger dunkeln Farbe des metallischen Quecksilbers, so daß auch aus diesem Grunde an eine Verwertung der Emulsion für die Praxis nicht zu denken ist. Die Quecksilberjodidplatten fixieren außerordentlich leicht und glatt in Fixiernatron wie auch in Natriumsulfit. Die Löslichkeit des Quecksilberjodids in Sulfit ist so groß, daß bei den Entwicklern normaler Zusammensetzung der Sulfitgehalt genügt, um die Bilder gleichzeitig mit der Entwicklung auch zu fixieren.

---

1) Weber (Poggend. Annal. d. Physik. Bd. 10, S. 127).
2) Hunt, Researches on light. 1. Aufl. 1844; 2. Aufl. 1854.
3) Fortschr. d. Phys. 1852. S. 341.
4) Phot. Korr. 1905. S. 13; Eders Jahrb. f. Phot. 1903. S. 30.
5) Eders Jahrb. f. Phot. 1903. S. 31.

Das emulgierte Quecksilberjodid ist ungleich schwerer zu reduzieren als die Silberhaloide; so wird es durch Eisenoxalat in normaler Zeitdauer überhaupt nicht reduziert, andererseits kann man, ohne Schleierbildung zu riskieren, die stärksten Entwickler, z. B. konzentriertes Rodinal, in Anwendung bringen.

Die mannigfachen Reaktionen, denen das gewöhnliche photographische Silberbild zugänglich ist, lassen sich auf das Quecksilbernegativ nur zum Teil anwenden.

Das latente Bild auf Quecksilberjodidemulsion läßt sich nach dem Fixieren sowohl mit dem sauren Metolsilberverstärker wie mit Quecksilberjodidsulfit und alkalischem Entwickler hervorrufen, allerdings ist der Quecksilberniederschlag sehr hell gefärbt und das erzielte Bild nur sehr dünn. Immerhin zeigen diese Reaktionen mit Wahrscheinlichkeit, daß das latente Bild auf Quecksilberjodid dem auf Bromsilber analog konstituiert ist.

Sehr interessante Verhältnisse bietet die Untersuchung der spektralen Empfindlichkeit des Quecksilberjodids. Mit dem Spektroskop in der Durchsicht gegen den hellen Himmel betrachtet, läßt die Quecksilberjodidemulsionsplatte nur Rot und Gelb durch, und absorbiert das kurzwellige Licht; das Maximum der Lichtempfindlichkeit liegt zwischen den Fraunhoferschen Linien *E* und *D* im Grün und Gelbgrün. Die spektrale Kurve fällt bei *G* plötzlich ab und die Empfindlichkeit im Blau und besonders im Violett ist gering. Diesem Verhalten entsprechend findet man bei Aufnahmen von Farbentafeln auf Quecksilberjodidplatten einen so hohen Grad von relativer Gelbgrünempfindlichkeit, daß die besten orthochromatischen Platten des Handels in dieser Hinsicht kaum damit konkurrieren können.

Eine optische Sensibilisierung der Quecksilberjodidplatten durch Baden in Erythrosin und Cyanin hatte keinen Erfolg.

Die rote Doppelverbindung von Quecksilberjodid und Kupferjodür ($HgJ_2 + CuJ$) ist in Form von Gelatineemulsion lichtempfindlich und gestattet nach dem Belichten die photographische Entwicklung des Lichtbildes mit Metol-Soda-Entwickler, jedoch ist die Lichtempfindlichkeit viel geringer als die von Quecksilberjodid allein (Lüppo-Cramer).[1] Das Doppelsalz von Quecksilberjodid und Silberjodid ist unter gleichen Verhältnissen auffallend wenig lichtempfindlich (Lüppo-Cramer).

Die Lösung von Quecksilberjodid in unterschwefligsaurem Natron ist lichtempfindlich; im Lichte scheidet sich 1,03 bis 1,12 mal mehr Quecksilberjodür, Schwefelquecksilber und Schwefel ab, als im Finstern (Eder).[2]

Die Lösungen von Quecksilberjodid in Methylalkohol, Chloroform, Äthylbromid scheiden im Lichte allmählich Jod aus.[3]

Außerdem sind noch viele andere Quecksilberverbindungen lichtempfindlich; es schwärzt sich das Quecksilbernitrat auf Papier (Herschel),[4] das Karbonat, Chromat, basische Sulfat (Hunt),[4] Sulfit, Hyposulfit, deren Doppelsalze, viele Merkurammoniumverbindungen, dann das oxalsaure Quecksilberoxydul und Oxyd und deren Doppelsalze (Bergmann, Burkhardt),[5] das weinsaure, schleimsaure, benzoësaure Oxydulsalz.[5]

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1904. S. 14.
2) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. II. Abt. 1881.
3) Sulc (Chem. Zentralbl. 1901. Bd. 1, S. 89).
4) Hunt, Researches on light. 1. Aufl. 1844; 2. Aufl. 1854.
5) Brandes (Arch. f. Pharm. Bd. 11, S. 250).

[redacted]

Quecksilberoxydammoniak ($3 HgO \cdot 2 NH_3$), das auch als Oxydimerkuriammoniumhydroxyd aufgefaßt wird, läßt sich in Gelatine emulsionieren und schwärzt sich sowohl direkt am Lichte, als auch nach kurzer Belichtung beim Entwickeln mit Metolsoda. Die Bilder lassen sich mit Fixiernatron fixieren.

Ähnlich verhält sich Quecksilberjodidammoniak, insbesondere das Oxydimerkuriammoniumjodid [$NH_2 \cdot Hg_2 O \cdot J$] (Lüppo-Cramer).[1])

Merkuro-, sowie Merkuriacetat schwärzen sich oberflächlich im Lichte unter Entwicklung von ein wenig Kohlensäure (Berthelot).

Merkurooxalat färbt sich im Lichte dunkler gelblichbraun; Wärme (100° C) läßt das Lichtbild viel dunkler werden, aber es wird beim Liegen im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur wieder allmählich blasser; das Verblassen findet auch beim Eintauchen in Wasser statt; Gallussäure und Silbernitrat verstärkt die Lichtbilder auf Merkurooxalat (Namias).[2])

Merkuriammoniumoxalat bräunt sich am Lichte, wobei jedoch wahrscheinlich keine Merkuroverbindung entsteht. Diese Bräunung erfolgt bei einer Emulsion dieses Salzes in Gelatine (auf Glas aufgetragen und getrocknet) in der Sonne in wenigen Minuten. Die schwach kopierten Lichtbilder können mit alkalischer Hydrochinonlösung entwickelt werden (Namias).

Gemische von Merkurooxalat mit Ferrioxalat zersetzen sich im Lichte unter Bildung von Ferrooxalat, welches rasch auf das Quecksilbersalz reduzierend wirkt, namentlich wenn man nach dem Belichten in Kaliumoxalat taucht (Analogie zum Platindruck); weniger empfindlich ist in diesem Gemisch das Merkurioxalat; für letzteres, gemischt mit Ferrioxalat auf Papier, ist Ammoniak ein Entwickler (Namias).[3])

Merkurotartrat ist lichtempfindlich und zwar das basische Salz in höherem Grade als das saure Salz. Letzteres ist gelb und schwärzt sich rasch am Lichte; bei kurzer Belichtung entsteht ein schwaches Lichtbild, das sich mit zitronensaurer Eisenvitriollösung entwickeln läßt (Namias),[4]) jedoch besteht das schwarze Reduktionsprodukt keinesfalls ganz aus metallischem Quecksilber.

Mischungen von ölsaurem Quecksilber und Jodoform werden im Lichte zuerst grün, dann scharlachrot (Abspaltung von Jod). Flaschen, welche Jod, Quecksilberchlorür und Jodoform enthalten, zeigen rote Flecken an der dem Lichte zugewendeten Seite. Ähnlich verhielt sich Quecksilberjodid oder Jodoform mit Calomel gemischt.[5])

31. Eisenverbindungen.

Reines Ferrichlorid ($Fe_2 Cl_6$) in trockenem Zustande verändert sich nicht im Lichte; auch seine wässerige Lösung ist an und für

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1904. S. 11.
2) Phot. Korresp. 1895. S. 348.
3) Ibid. S. 356.
4) Ibid. S. 345.
5) Eders Jahrb. f. Phot. 1893. S. 374.

sich in hohem Grade beständig, abgesehen von geringfügigen hydrolytischen Erscheinungen (s. S. 90).

Dagegen erlangt das Ferrichlorid, sowohl in Lösungen als auch in lufttrockenen Schichten (z. B. auf Papier), häufig eine sehr große Lichtempfindlichkeit nach Zusatz von fremden Substanzen, welche die Tendenz haben, sich mit Chlor chemisch zu verbinden; bei solchen lichtempfindlichen Ferrichloridgemischen erfolgt die photochemische Spaltung nach dem Schema

$$Fe_2Cl_6 \rightarrow 2\,FeCl_2 + Cl_2,$$

d. h. es wird das Ferrichlorid (Eisenchlorid) zu Ferrochlorid (Eisenchlorür, $FeCl_2$) reduziert und das abgespaltene Chlor wird von beigemengten, dasselbe bindenden Reagentien aufgenommen, wobei das Licht als bedeutender Beschleuniger der Reaktionsgeschwindigkeit wirkt.

Eisenchlorid wird bei Anwesenheit organischer Substanzen im Lichte zu Chlorür reduziert; so in alkoholischer und ätherischer Lösung (Gehlen) besonders in weißen und blauen Gläsern (A. Vogel), als Bestuschefs Nerventinktur.[1]) Die alkoholische Eisenchloridlösung dürfte sich im Lichte primär nach der Gleichung

$$Fe_2Cl_6 + C_2H_6O = 2\,FeCl_2 + C_2H_4O + 2\,HCl$$

unter Bildung von Ferrochlorid, Aldehyd und Salzsäure zersetzen; ferner auf Papier (Herschel), in Gemischen mit Weinsäure, Glyzerin, Alloxantin (Poitevin),[2]) Oxalsäure (Marchand)[3]) und vielen anderen organischen Substanzen, und zwar ist die Zersetzung von Eisenchloridlösung mit Oxalsäure = 100, während sie mit Zitronensäure = 19, mit Weinsäure = 25 ist (Eder).[4])

Sehr lichtempfindlich sind gemischte Lösungen von Eisenchlorid und Oxalsäure; die Umsetzung verläuft nach dem Schema

$$\underset{\text{Ferrichlorid}}{Fe_2Cl_6} + \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2O_4H_2} = \underset{\text{Ferrochlorid}}{2\,FeCl_2} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{2\,CO_2} + \underset{\text{Salzsäure}}{2\,HCl}$$

d. h. es erfolgt Reduktion des Ferrichlorids zu Ferrochlorid unter Bildung von Salzsäure und Abspaltung von Kohlensäure (Kohlendioxyd) aus der Oxalsäure.

Bei gewöhnlicher Temperatur (10 bis 20° C.) sind die Gemische von Eisenchlorid und Oxalsäure im Dunkeln tagelang beständig, während im Sonnenlichte die chemische Umsetzung in wenigen

1) S. Eders Gesch. d. Phot. 3. Aufl. 1905.

2) Dinglers polyt. Journ. Bd. 159, S. 144; Bd. 162, S. 298; Bd. 169, S. 276.

3) Marchand, Étude sur la force chimique contenue dans la lumière du soleil. 1875.

4) Ber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. Bd. 82 [2]. 1880; auch Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. 1904.

Minuten und sehr durchgreifend erfolgt. Deshalb sind solche lichtempfindliche Lösungen geeignet zu photometrischer Messung der Lichtenergie (s. Aktinometrie). Man muß jedoch beachten, daß bei 100 °C. auch im Finstern derselbe Zersetzungsprozeß, wenn auch immerhin noch langsamer als im Lichte vor sich geht, also bei höherer Temperatur und längerer Zeitdauer läßt sich die bloße Wärmewirkung von der Lichtwirkung nicht unmittelbar unterscheiden, wohl aber durch Parallelversuche mit und ohne Licht sich nachweisen.

Georges Lemoine studierte die Zersetzung von Gemischen von Eisenchlorid und Oxalsäure in wässeriger Lösung durch das Licht; dieselbe läßt sich bekanntlich zur Messung der Lichtintensität verwenden, wiewohl die Reduktion des Eisenchlorids durch die Oxalsäure eine exotherme ist (s. S. 61). Die bei der Reduktion entwickelte Wärme ist aber an sich klein und bewirkt wegen der Verbreitung im Lösungsmittel keine Temperatursteigerung, die groß genug wäre, die eingeleitete Reduktion im Dunkeln weiter gehen zu lassen. Man kann deshalb die Zersetzung der Intensität des Lichtes proportional setzen. Rücksicht zu nehmen ist auf die physikalische Absorption des Lichtes, die neben der chemischen einhergeht. Dieselbe wurde an Lösungen, die gleichviel Eisenchlorid, aber keine Oxalsäure enthalten, experimentell bestimmt. Es wurden von Lemoine Formeln entwickelt, die den Einfluß der von Schicht zu Schicht durch die physikalische Absorption sich ändernden Lichtstärke auf die chemische Wirkung zu berechnen gestatten. Daß die Formeln richtig sind, wurde experimentell dadurch gezeigt, daß die berechnete Zersetzung des Gemisches in unendlich dünne Schicht durch das Licht die gleiche ist, auch wenn die Dicken der beobachteten Schichten in zwei Versuchen bei gleicher Beleuchtung im Verhältnis 1 : 4 stehen.[1])

Gemenge von Leim, Eisenchlorid und Weinsäure sind im Finstern getrocknet unlöslich und werden erst im Lichte löslich (Poitevin),[2]) indem nur das Ferrichlorid den Leim gerbt, nicht aber die im Lichte entstehenden Ferrosalze (s. Bd. IV dieses Handbuches).

Ammoniak-Eisenalaun mit Oxalsäure oder Zitronensäure zersetzt sich langsamer als Ferrioxalat.[3])

Wässeriges Ferrioxalat zerfällt im Lichte glatt in Ferrooxalat (sogenannter Licht-Humboldit) und Kohlensäure (Döbereiner, Suckow,[4]) Reynolds)[5]) nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Ferrioxalat}}{Fe_2(C_2O_4)_3} = \underset{\text{Ferrooxalat}}{2\,FeC_2O_4} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{2\,CO_2},$$

besonders wirksam ist der indigoblaue Teil des Spektrums.

Wenn eine wässerige Auflösung von Ferrioxalat in Oxalsäure dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, so verändert sich die grüne Farbe

1) Compt. rend. Bd. 120, S. 441—444; Chem. Zentralbl. 1895. Bd. 1, Nr. 14, S. 731.
2) Eder, Ausführl. Handb. d. Phot. Bd. 4, S. 256.
3) Eder (Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. 1885. Bd. 92).
4) Eder, Photogr. mit Bromsilberemulsionen. 1881.
5) Wien. Akad. Ber. 1880. Bd. 82 (2).

allmählich in eine gelbliche und es scheidet sich das Ferrooxalat als Niederschlag in kleinen glänzenden, zitronengelben Kristallen ($FeC_2O_4 + aq$) ab. In der Siedehitze im Dunkeln tritt wohl auch eine langsame Reduktion des Ferrisalzes zu Ferrosalz ein, welche mit Blutlaugensalz nachweisbar ist, jedoch erfolgt der Prozeß sehr langsam, so daß sich kein wesentlicher Niederschlag bildet.

Das Ferrooxalat findet sich in der Natur meistens derb, selten kristallisiert in Braunkohlenlagern als sogenannter „Humboldtit". Das künstlich durch Lichtwirkung aus Lösungen von Ferrioxalat hergestellte kristallisierte Ferrooxalat bezeichnet Döbereiner als „Licht-Humboldtit".[1])

Die Lösungen von Ferrioxalat, sowie viele andere organische Eisensalze finden wegen ihrer großen Lichtempfindlichkeit noch viel häufiger als das Eisenchlorid Verwendung in der Photographie. Auch in diesem Falle leitet das Licht den Übergang der Ferrisalze in Ferrosalze ein, wobei als typisches Beispiel die oben angegebenen photochemischen Zersetzungsgleichungen dienen. — Diese organischen Ferrisalze werden in einem späteren Abschnitte behandelt werden.

Kalium-, Natrium- und Ammoniumferrioxalat erleiden, sowohl in festem Zustande als in wässeriger Lösung, im Lichte eine Veränderung (Bussy);[2]) bei Luftausschluß bildet sich hierbei Kaliumferrooxalat und Kohlensäure nach dem Schema:

$$Fe_2(C_2O_4)_6 \cdot K_6 = 2\,FeC_2O_4 + 3\,K_2C_2O_4 + 2\,CO_2$$

(Eder),[2]) bei Luftzutritt auch basisches Ferrioxalat (Eder und Valenta).[3])

Diese Doppelsalze des Ferrioxalates finden bei gewissen Methoden der Platinotypie (s. Bd. 4 dieses Handbuches) Verwendung.

Auch Ferricitrat und dessen Doppelsalze (Herschel,[4]) Draper),[5]) sowie Tartrat (Herschel,[6]) Schoras)[7]) sind sehr lichtempfindlich. Bei diesen Eisensalzen wirkt besonders das Blau und Violett des Spektrums;[8]) sie werden vielfach im Lichtpausverfahren verwendet.

---

1) Vergl. Bd. I dieses Handbuches: Geschichte d. Phot. 3. Aufl. 1905. S. 138.

2) Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. 1904. II, S. 17.

3) Eder und Valenta (Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. Okt. 1880. Bd. 82, s. Bd. IV dieses Handbuches. 2. Aufl. S. 196).

4) Wien. Akad. Ber. 1880. Bd. 82 (2).

5) Ibidem.

6) Eder, Gesch. d. Photographie. Bd. I dieses Handbuches. 1905. S. 340.

7) Chem. Zentralbl. 1870. S. 81.

8) Eder, Über die chem. Wirkungen des farbigen Lichtes 1879; Ausz. Beibl. Annal. Phys. Chem. 1880.

[redacted]

Die Eisensalze finden mehrfache photographische Verwendung (s. Aktinometrie, Bd. I, und Kopieren mit Eisensalzen, Bd. IV dieses Werkes). — Über Platinotypie usw., bei welchem photographischen Kopierprozesse die Lichtempfindlichkeit der Eisenverbindungen die Hauptrolle spielt (s. weiter unten), und die Ausscheidung des metallischen Platins erst sekundär durch Reaktion der im Lichte gebildeten Ferrosalze auf die Platinsalze erfolgt.

Viel seltener und keineswegs so glatt, so bedeutend und durchgreifend wie die Reduktionen der Ferrisalze zu Ferrosalzen finden die umgekehrten Übergänge von Ferrosalzen zu Ferrisalzen unter dem Einfluß des Lichtes statt.

Eisenvitriol oxydiert sich im roten Lichte stärker (= 1,2 bis 1,6fach), dagegen im violetten Lichte weniger stark (0,1 bis 0,6 mal), als im Dunkeln (= 1,0). Eisenoxydulhydrat und Manganoxydulhydrat verhalten sich analog (Chastaing).[1] — Diese Reaktionen verlaufen zu langsam und zu unvollständig, um sie photographisch verwerten zu können.

Eisenkarbonylverbindungen. Nach Mond und Langer ist die durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf fein verteiltes Eisen entstehende flüchtige Verbindung $Fe(CO)_5$ lichtempfindlich; dieselbe (= Ferropentakarbonyl) ist eine gelbliche Flüssigkeit, welche im Lichte unter Kohlenoxydentwicklung goldfarbige Kristalle von $Fe_2(CO)_7$ (= Diferroheptakarbonyl) ausscheidet, die in allen Lösungsmitteln unlöslich sind.[2])

32. Manganverbindungen.

Die Manganisalze, welche sich vom Manganoxyd (Mn_2O_3) ableiten, zeigen analog den Ferrisalzen die Neigung, im Lichte zu Manganosalzen, die sich vom Manganoxydul (MnO) ableiten, reduziert zu werden. Diese Beobachtung machten schon Brandenburg, sowie Schweigger im Jahre 1815 an den roten Lösungen von Manganisulfat, die im Lichte entfärbt wurden (s. Eder, Gesch. d. Phot. 1905). Döbereiner entdeckte 1831, daß die purpurrote Lösung von Manganioxalat, sowie die festen Kristalle desselben im Lichte (sowie in der Wärme) rasch zu Manganosalz zersetzt werden, analog der photochemischen Zersetzung von Ferrioxalat.

Mangansaures Kali ist auf Papier lichtempfindlich; es zersetzt sich mit demselben wohl partiell von selbst auch im Dunkeln,

1) Chastaing, Annal. chem. phys. 1877. S. 145; Auszug a. d. Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1877. S. 517; Eder, Über die chem. Wirkungen des farbigen Lichtes. 1879; Ausz. a. d. Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1880.

2) Eders Jahrb. f. Phot. 1896. S. 444.

aber Licht beschleunigt den Prozeß sehr (Monckhoven);[1]) nach A. L. Lumière[2]) jedoch sind diese Reaktionen undeutlich und praktisch unbrauchbar.

Dagegen erleiden Manganoxydsalze (Manganisalze) ziemlich glatte photochemische Zerlegungen, insbesondere das Manganiphosphat, das Sulfat, Arseniat, Fluorid, Acetat und einige Manganidoppelsalze. Das Manganiphosphat ist sogar zur Herstellung photographischer Kopien brauchbar,[3]) und auch das oxalsaure, milchsaure, weinsaure, zitronensaure Salz besitzen sehr gute Lichtempfindlichkeit (Lumière, s. Bd. IV. 2. Aufl. dieses Werkes).

Läßt man ein Blatt gelatiniertes Papier auf einer konzentrierten Lösung von phosphorsaurem Manganoxyd, die in bestimmter Weise hergestellt ist, schwimmen, so nimmt die Gelatineschicht eine tiefrote Färbung an, welche sie beibehält, wenn das Papier im Dunkeln getrocknet wird. Wird dieses Papier den Sonnenstrahlen ausgesetzt, so bleicht es infolge der Reduktion des Manganoxydsalzes zu Oxydulsalz, aber unter diesen Verhältnissen ist die Substanz sehr schwach lichtempfindlich. Es gelingt, diese Lichtempfindlichkeit zu erhöhen, dadurch, daß der Lösung des phosphorsauren Salzes gewisse reduzierende Substanzen, z. B. organische Säuren, zugesetzt werden. Die besten Resultate ergab Weinsäure. Wird das Papier mit Manganisulfat allein präpariert, so liefert es erst nach 48 Stunden Exposition am Sonnenlichte ein dunkles Bild; der Zusatz von 1proz. Weinsteinsäure ermöglicht es dagegen, die Expositionsdauer auf 2 Stunden abzukürzen. Ein höherer Prozentsatz Weinsteinsäure scheint dagegen keinen merklichen Einfluß auf die Zunahme der Lichtempfindlichkeit zu haben (Lumière).

Am lichtempfindlichsten ist aber Manganioxalat, welches auf gelatiniertem Papier schon nach wenigen Sekunden am Sonnenlichte entfärbt (reduziert) wird; allerdings erfolgt die Entfärbung allmählich auch im Dunkeln, aber im Lichte sehr viel rascher.

Bei den photographischen Verfahren mittels Manganoxydsalz nutzten A. und L. Lumière die stark oxydierende Wirkung aus, welche die Manganoxydsalze ausüben und wodurch die Bildung von Farbstoffen infolge der Oxydation gewisser Reagentien, wie der Monamine, Diamine, Amidophenole usw. herbeigeführt wird; da die durch Einwirkung des Lichtes entstehenden Manganoxydulsalze ohne Einwirkung auf diese organischen Stoffe sind, war es möglich, sie durch diese Reaktionen von den Manganoxydsalzen zu trennen. Die Bilder zeigen je nach dem benutzten Entwickler verschiedene Färbung (vergl. Bd. IV dieses Werkes).

Die braune Lösung des Manganioxalats oder Kaliummanganioxalats [$K_6 Mn_2 (C_2O_4)_6 + 6 H_2O$] wird mit Überschuß von Alkalioxalat oder Alkaliacetat schön kirschrot. Sowohl die braune als auch die kirschrote Lösung zersetzt sich im direkten Sonnenlichte lebhaft unter Kohlensäureentwicklung; auch im Dunkeln geht der Zerfall, wenn auch langsamer, so doch vollständig vor sich.[4]) Bei dieser Reaktion zerfällt der

---

1) Monckhoven, Traité de Phot. 5. Aufl. S. 323.

2) Eders Jahrb. f. Phot. 1893. S. 40; s. auch Bd. IV, S. 538 d. Werkes.

3) Siehe Bd. IV, S. 539 dieses Werkes.

4) Christensen (Zeitschr. f. anorgan. Chemie. 1901. Bd. 27, S. 321); Skrabal (ibid. 1904. Bd. 42).

[redacted]

Manganioxalsäurekomplex zu Manganoverbindungen und Kohlensäure. Die Reaktion ist monomolekular (Skrabal).[1])

Wird eine farblose Lösung von Manganosulfat, Oxalsäure und viel Alkalioxalat oder -acetat mit ein wenig einer wässerigen Jodlösung vermischt, so verschwindet die gelbe Farbe des Jods allmählich und an deren Stelle tritt die kirschrote Farbe des Manganioxalkomplexes; nach noch längerem Stehen wird die Lösung wieder farblos. Der Vorgang geht besonders im Sonnenlichte lebhaft vor sich. Man hat es mit einer katalytischen Beschleunigung (Übertragungskatalyse) der Oxydation der Oxalsäure durch Jod zu tun.[2])

Die Oxydationsgeschwindigkeit der Oxalsäurelösung im Lichte nimmt durch Hinzufügen von Manganosulfat zu, aber es wird auch die Oxydation der Oxalsäure, welche im Dunklen nicht stattfindet, bei Gegenwart von Mangansulfat mit wahrnehmbarer Geschwindigkeit bewirkt (Jorrisen);[3]) diese katalytische Wirkung der Mangansalze untersuchte Skrabal[4]) näher.

Die verschiedenen farbigen Strahlen des Sonnenspektrums wirken auf Manganioxalatpapier am meisten zwischen Gelb und Grün, jedoch erstreckt sich bei längerer Belichtung die Einwirkung auf alle Teile des sichtbaren Spektrums (A. u. L. Lumière).[5])

Tränkt man Papier mit einer Lösung von Mangansuperoxyd in Cyankalium, trocknet und belichtet, so bleichen sich die belichteten Stellen aus (Hunt).[6])

Das rote Manganrhodanid auf Papier aufgetragen, entfärbt sich im Lichte (Liesegang).[7])

Manganhydroxyd oxydiert sich im roten Lichte an der Luft ein wenig rascher als im Dunklen (Chastaing).[8])

33. Kobaltverbindungen.

Beim Kobalt kommen sowohl das Kobaltoxydul (CoO) und die von ihm sich ableitenden Kobaltoverbindungen, sowie das Kobaltoxyd (C_2O_3) und die Kobaltiverbindungen in Betracht.

Tränkt man Papier mit Kobaltchlorür ($CoCl_2 + 6H_2O$), Kobaltnitrat [$Co(NO_3)_2 + 6H_2O$] oder -karbonat, so dunkelt es im Lichte nach und beim Behandeln mit Silbernitrat entsteht ein braunes Bild (Hunt).[9])

1) Zeitschr. f. anorgan. Chemie. 1904. Bd. 42.
2) A. Skrabal (Zeitschr. f. anorgan. Chemie. 1904. Bd. 42).
3) Jorrisen u. Reicher (Zeitschr. f. physik. Chemie. 1899. Bd. 31, S. 142).
4) Zeitschr. f. anorgan. Chemie. 1904. Bd. 42.
5) Eders Jahrb. f. Phot. 1893. S. 52.
6) Hunt, Researches on light. 1854. S. 180.
7) Phot. Archiv. 1893. S. 50.
8) Annal. chim. phys. 1877. (5) XI, S. 145.
9) Hunt, Researches on light. 1854. S. 183.

Die Lösung von Kobaltioxalat scheidet nach mehrmonatlicher Belichtung Kristalle von Kobaltosalz aus (Winkelblech);[1]) auch Kobaltiacetat erleidet eine ähnliche Reduktion im Lichte.

Die Kobaltoverbindungen sind analog den Eisen- und Manganverbindungen lichtempfindlich. Die Kobaltoxydsalze (Kobaltisalze) sind noch unbeständiger wie die Manganisalze, jedoch gelingt es, Kobaltioxalat herzustellen, dessen grüne Farbe im Lichte rasch in die rosenrote des Kobaltosalzes übergeht. Es tritt also im Lichte Reduktion ein (A. u. L. Lumière);[2]) diese photographischen Kobaltbilder lassen sich mit Hämatoxylin, Benzidin usw. deutlicher machen (Lumière a. a. O.).

Wahrscheinlich verläuft der photochemische Prozeß bei Kobaltisalzen analog den Ferrisalzen und zwar vermutlich nach dem Schema

$$Co_2(C_2O_4)_3 = 2Co(C_2O_4) + 2CO_2.$$

Das lichtempfindliche Kobaltioxalat stellen die Gebrüder Lumière durch Fällen eines Kobaltosalzes mit Natriumsuperoxyd her, lösen das gefällte Kobaltihydroxyd in Oxalsäurelösung und imprägnieren mit dieser grünen Lösung gelatiniertes Papier, das im Dunkeln getrocknet wird. Im Lichte geht die Farbe schnell in Rosenrot über (Entstehung von Kobaltooxalat durch photochemische Reduktion des Kobaltisalzes). Das unansehnliche Bild wird durch Behandeln mit Ferricyankalium, Waschen und Baden in Schwefelnatriumlösung schwarz.[3])

Von den Strahlen des Sonnenspektrums wirken auf Kobaltioxalatpapier insbesondere die blauen und violetten Strahlen, jedoch wirkt auch orangerotes Licht ziemlich merklich, am wenigsten das gelbe.[4])

Auch das zitronensaure oder weinsaure Kobalt (Kobaltisalz) ist lichtempfindlich, wobei Gegenwart von Kaliumbichromat, Natriumlaktat usw. den Prozeß beeinflussen.[5])

Ferrocyankobalti- oder -kobaltoniederschläge (erzeugt durch Baden von Papier mit Ferro- oder Ferricyankalium und Kobalti citrat) ändern ihre Farbe im Lichte.[5])

Kobalthypophosphit (Gemisch von Kobaltioxalat und Kaliumhypophosphit) ist sehr unempfindlich; nach langer Belichtung entwickelt Ferricyankalium oder Silbernitrat eine Bildspur. Auch kohlensaures, antimonsaures, metantimonsaures, unterschwefligsaures, borsaures und chromsaures Kobaltoxyd wurden untersucht und mäßige Lichtempfindlichkeit gefunden.[6])

---

1) Annal. d. Pharm. Bd. 13, S. 260; Phot. Archiv. 1892. S. 289.
2) Eders Jahrb. f. Phot. 1893. S. 60.
3) Ibid. 1894. S. 203.
4) Ibid. 1900. S. 126.
5) Ibid. 1900. S. 131.
6) Ibid. 1900. S. 541.

[redacted]

34. Nickelsalze.

Papier, das mit Nickeloxydulsalzen getränkt ist, wird im Lichte hellbraun. Nickeloxydul (NiO, aus Nickelnitrat und Ammoniak auf Papier niedergeschlagen) schwärzt sich im Lichte rasch und zwar im blauvioletten Teile des Spektrums; nachfolgende Behandlung mit Silbernitrat verstärkt das dunkle Nickelbild.[1])

Nickelacetatlösung trübt sich im Sonnenlichte nach einigen Tagen unter Ausscheidung von Kristallen (Liesegang).

Eine Lösung von Kaliumnickeloxalat auf Papier verändert sich im Lichte nicht sichtbar, wohl aber nach Zusatz von Milch- oder Zitronensäure; ebenso wirkt Zusatz von Quecksilbernitrat beschleunigend auf die Schwärzung im Lichte (Liesegang).

Mischungen von Nickelacetat mit Rhodanammonium werden auf Papier durch Belichtung dunkler (Liesegang).

Über Änderung der Nickelsulfatkristalle im Lichte s. S. 124.

35. Cerverbindungen.

Das Cerium liefert zwei Reihen von Salzen; die Cerosalze entsprechen dem Cersesquioxyd (Ce_2O_3), die Cerisalze dem Cerdioxyd (CeO_2). Imprägniert man gelatiniertes Papier mit den orangegelben Lösungen von Cerisulfat oder -nitrat und trocknet, so erfolgt im Lichte eine Bleichung (Reduktion) unter Bildung von Cerosalz. Die Lichtempfindlichkeit der Cerisalze ist größer als jene der Ferri- und Manganisalze und man kann die wenig gefärbten Lichtbilder (analog wie Manganibilder) durch Anilinsalze, Naphtylamin, Sulfanilsäure usw. lebhafter färben (A. und L. Lumière).[2])

36. Chromverbindungen.

Von den Verbindungen des Chroms ragen die Chromsäure beziehungsweise ihre Salze (Chromate) durch ihre Lichtempfindlichkeit in Gemischen mit organischen Substanzen besonders hervor und haben eine außerordentlich wichtige photographische Verwendung gefunden.

Feste Chromsäure (Chromtrioxyd, CrO_3) kann bei Abwesenheit von Staub in geschlossenen, luftleeren Glasröhren als lichtbeständig gelten; allerdings entwickelt sie nach 18monatlicher Einwirkung des Sonnenlichtes ein wenig Gas (Sauerstoff?) und zwar besonders im blauen Lichte (Lemoine),[3]) jedoch ist diese minimale Lichtempfindlichkeit nicht einmal ganz sichergestellt.

---

1) Hunt, Researches on light. 1854. S. 182.
2) Eders Jahrb. f. Phot. 1894. S. 201.
3) Compt. rend. Bd. 93; Phot. Mitt. Bd. 18, S. 244.

Kaliummonochromat (K_2CrO_4) sowie -bichromat ($K_2Cr_2O_7$), sowie die Chromate des Natriums, Ammoniums, Calciums, Baryums usw. sind in reinem Zustande sowohl trocken als in wässeriger Lösung lichtbeständig und halten sich in verschlossenen Gläsern jahrelang am Lichte unverändert.

Um so auffallender ist die enorm große Lichtempfindlichkeit der Chromate des Kaliums, Natriums, Ammoniums, Calciums usw. in Berührung mit organischen Substanzen, welche mit jener des Chlorsilbers wetteifert.

Chromate, gemischt mit organischen Substanzen, bräunen sich im Lichte unter Bildung von braunem Chromsuperoxyd oder Chromdioxyd (CrO_2). Dies gilt besonders für Kalium- und Ammoniumbichromat auf Papier (Ponton 1839), Leinen usw., sowie deren Gemenge mit Leim oder Gelatine, Albumin, Gummiarabikum, Dextrin, Rohrzucker, Traubenzucker, Glyzerin, Kasein, Alkohol usw. Im Lichte tritt Bräunung dieser Gemenge ein, indem Chromsuperoxyd entsteht, bei sehr andauernder Belichtung geht die Farbe ins Grünliche, weil sich allmählich sogar reines Chromoxyd bildet.[1]) Diese Gemenge sind lufttrocken lichtempfindlicher als im feuchten Zustande (s. S. 128).

Nach Eder[2]) ist das braune Chromsuperoxyd oder Chromdioxyd (CrO_2 oder $Cr_2O_3 \cdot CrO_3$), welches auch chromsaures Chromoxyd oder Chromichromat genannt wird, der wirksame Bestandteil in den durch Lichtwirkung unlöslich gewordenen Mischungen von Chromat mit Leim usw. bei den üblichen photographischen Prozessen mit Chromsalzen, welches jedoch keine konstante Zusammensetzung

---

1) Eder, Reaktionen der Chromsäure und der Chromate auf organische Substanzen in ihren Beziehungen zur Photographie. 1878. — Ausz.: Journ. f. prakt. Chemie. 1879. Bd. 14, S. 294.

2) S. Bd. IV dieses Handbuchs, insbesondere beim photographischen Pigmentverfahren. — Auch R. Namias schloß sich den zuerst von Eder angegebenen Ausführungen an, daß das braune Chromsuperoxyd (CrO_2) als Chromichromat ($Cr_2O_3 \cdot CrO_3 = 3CrO_2$) aufzufassen sei, die Gerbung der Chromatgelatine beim Belichten herbeiführe und den photographischen Prozessen dieser Art zugrunde liege (s. Eders Jahrbuch f. Phot. 1903. S. 430). — Aus ihren Untersuchungen folgern A. und L. Lumière, daß das im belichteten Chromatleim entstandene Chromoxyd die Ursache der Unlöslichkeit ist, da auch beim Waschen mit Wasser ein Teil der Chromsäure des chromsauren Chromoxydes entfernt wird und nur wenig basisches Chromat resultiert. Bei diesem Prozesse bewirkt im Minimum ein Gehalt von 0,4 bis 1,0 g Chromoxyd (berechnet auf Cr_2O_3) per 100 g Gelatine die Unlöslichkeit des Gemisches von Kaliumbichromat mit Leim in Wasser, während bei Gegenwart von großen Mengen Kaliumbichromat und sehr langer Belichtung im Maximum zirka 9 bis 10 Prozent Chromoxyd in der Gelatine gebunden werden, welche beim Waschen des Gemisches mit warmem Wasser im unlöslichen Chromleim zurückbleibt.

[redacted]

hat, sondern beim Behandeln mit Säuren, Basen, ja sogar bei lange dauernder Einwirkung von Wasser sich mehr oder weniger in Chromoxyd (Cr_2O_3) und Chromsäure (CrO_3) spaltet, so daß eine basische Verbindung entsteht, welche sich der Formel Cr_9O_{15} nähert, die man auch als $(Cr_2O_3)_4 \cdot CrO_3$ auffassen kann. Das Chromichromat bewirkt, daß beim photographischen Pigmentprozeß, Lichtdruck usw. die belichteten Stellen ihre Löslichkeit in Wasser verlieren, also gewissermaßen gegerbt werden. Während das Gemenge von Leim und Chromat im Lichte gebräunt wird, verliert es zugleich seine Löslichkeit in warmem Wasser (Talbot)[1]) und die Eigenschaft, in kaltem Wasser aufzuquellen; Gummi, Albumin werden in kaltem Wasser unlöslich, Zucker schwerer löslich (Poitevin).[2]) Glyzerin mit Kaliumbichromat färbt sich im Lichte grün und dickt ein (Schnauß);[3]) Gummi, Dextrin, Zucker werden weniger hygroskopisch.[4])

Diese Gemische von Kaliumbichromat und organischen (oxydablen) Substanzen erleiden im Lichte eine rasch verlaufende Zersetzung nach dem Schema

$$\underset{\text{Kaliumbichromat}}{K_2Cr_2O_7} = \underset{\text{Kaliummonochromat}}{K_2CrO_4} + \underset{\text{Chromdioxyd}}{CrO_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O},$$

wobei der Sauerstoff von der beigemengten organischen Substanz aufgenommen und zu sekundären Oxydationsvorgängen derselben verwendet wird. Bei sehr langer Belichtung schreitet die Reaktion weiter vor; die reduzierende Wirkung des Lichtes auf die Chromate bleibt nicht bei dem braunen Chromsuperoxyd stehen, das man als Chromichromat ($Cr_2O_3 \cdot CrO_3 = 3CrO_2$) auffassen kann und eine sehr unbeständige Verbindung ist, sondern es entsteht allmählich grünes Chromoxyd ($2CrO_2 = Cr_2O_3 + O$).

Aber auch die Monochromate, z. B. Kaliummonochromat (K_2CrO_4), sind in Gemischen mit organischen Substanzen lichtempfindlich, wobei wahrscheinlich zunächst unter Mitwirkung von Feuchtigkeit eine analoge Reduktion zu Chromsuperoxyd erfolgt ($K_2CrO_4 + H_2O = CrO_2 + 2KHO + O$), jedoch sind die Monochromate in Gemischen mit Leim, Gummi usw. wesentlich weniger lichtempfindlich als die Bichromate.[5])

Gemenge von Leim mit Kaliummonochromat sind 4 bis 20 mal weniger lichtempfindlich als mit Bichromat; dagegen zeigt das Ammo-

1) Compt. rend. 1843. Bd. 36, S. 780.

2) Ibid. Bd. 42, S. 20; Bd. 52, S. 95; Bd. 62, S. 95.

3) Arch. Pharm. [3] 2, S. 41.

4) Eder, Reaktionen der Chromsäure und der Chromate auf organische Substanzen in ihren Beziehungen zur Photographie. 1878. — Ausz.: Journ. f. prakt. Chemie. 1879. Bd. 14, S. 294.

5) Vergl. Bd. IV dieses Werkes.

niummonochromat ungefähr dieselbe Empfindlichkeit wie das Bichromat.

Der im Lichte unlöslich gewordene „Chromleim“ besteht aus einer Verbindung von Chromoxyd, respektive chromsaurem Chromoxyd mit unverändertem Leim; daneben entsteht Ameisensäure; Gummi bildet nach der Belichtung gummisaures oder wahrscheinlicher metagummisaures Chromoxyd.[1]) (Wirkung des Spektrums s. unten.)

Es ist bemerkenswert, daß Bichromate auf organische Substanzen (wie Papier, Gelatine, Gummiarabikum usw.) auch bei Lichtausschluß bei gewöhnlicher Temperatur in mehreren Wochen eine ähnliche Reduktion erleiden, wie im Lichte in wenigen Minuten; Erhöhung der Temperatur beschleunigt die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl im Dunkeln als bei Lichtzutritt, jedoch nicht in demselben Grade. Monochromate oder Gemische von Bichromaten mit neutralen Alkalicitraten (Triammoniumcitrat usw., Lumière, Namias)[2]) sind in solchen Gemischen im Dunkeln weit beständiger als die Bichromate, so daß die Lichtreaktion in solchen Fällen besser von der freiwilligen Zersetzung im Dunkeln auseinandergehalten werden kann, dagegen macht freie Chromsäure den Leim usw. sehr rasch auch bei Lichtabschluß unlöslich.

Nicht nur Lösungen von Kaliummono- und -bichromat, auf Papier aufgetragen und getrocknet, bräunen sich im Lichte, sondern auch Lösungen von Kaliumtrichromat, Gemische von Bichromat mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure sind auf Papier lichtempfindlich,[3]) ebenso Gemische von Kaliumchromatlösungen mit Salzsäure;[4]) jedoch zersetzen sich die mit solchen stark sauren Chromatlösungen präparierten Papiere auch im Finstern von selbst ziemlich rasch, wenn auch in diesem Falle das Licht die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht.

Das Unlöslichwerden der lichtempfindlichen Gemische von Chromaten mit Leim, Gummi, Eiweiß usw. zufolge der Belichtung ist also

---

1) Eder, Reaktionen der Chromsäure und der Chromate auf organische Substanzen in ihren Beziehungen zur Photographie. 1878. — Ausz.: J. pr. Chemie. 1879. Bd. 14, S. 294.

2) Jahrb. f. Phot. 1904. S. 142. — Fügt man zu Kaliumbichromat eine Lösung von Ammoniumcitrat, oder von Oxalaten usw., und tränkt damit Gelatine- (sog. Pigment-)Papiere, so werden dieselben nach dem Trocknen etwas lichtempfindlicher als mit Bichromat allein; überdies bleiben die getrockneten Pigmentpapiere viele Wochen lang haltbar, während die mit Bichromat allein im Finstern bald freiwillig unlöslich werden [Lumière (Phot. Korresp. 1903. S. 454), Namias (Eders Jahrb. f. Phot. 1904. S. 142)]; darauf gründet sich eine Methode zur Herstellung haltbarer chromierter Pigmentpapiere.

3) S. Anilin-Kopierprozeß. Bd. IV, S. 275 dieses Handbuches.

4) Eders Jahrb. f. Phot. 1895. S. 27; vergl. auch Perth (Brit. Journ. of Phot. 1903. S. 451).

[redacted]

eine sekundäre Reaktion des im Lichte entstandenen Chromoxyds, respektive Chromdioxyds auf die organische Substanz.

Während wässerige Lösungen von Ammoniumbichromat lichtbeständig sind, ist dies nicht bei alkoholischen Lösungen der Fall, weil der Alkohol leicht oxydabel ist und deshalb die photochemische Reduktion der Chromate begünstigt.

Eine Lösung von Ammoniumbichromat oder Calciumbichromat in absolutem Alkohol entfärbt sich im Lichte nach mehreren Monaten unter Bildung von grünem Chromoxyd, Essigsäure, Aldehyd und Essigäther; in stark wässerigem Alkohol geht der Prozeß viel langsamer vor sich und es bildet sich zunächst nur braunes chromsaures Chromoxyd.[1]

Die Reduktion der Chromsäure im Lichte ist aber nicht ausschließlich auf die Anwesenheit oxydabler organischer Substanzen angewiesen, sondern es können auch unorganische Substanzen analog wirken. Z. B. sind Gemische von phosphoriger Säure mit Chromsäure mäßig lichtempfindlich, jedoch verläuft dieselbe Reaktion mit meßbarer Geschwindigkeit auch im Dunkeln; Chromsäure mit Chininlösung (s. S. 48 u. 69) aber ist lichtempfindlicher (Em. Goldberg).[2]

Die Anwendungen der Lichtempfindlichkeit der Chromate bei Gegenwart organischer Substanzen in der Photographie sind sehr mannigfach; die Chromverbindungen liegen insbesondere den photomechanischen Reproduktionsverfahren zugrunde.

Das Unlöslichwerden der Chromatgelatine in warmem Wasser wird im Pigmentverfahren verwertet, bei welchem der Gelatine Pigmentfarben einverleibt und an den unlöslich gewordenen Stellen zurückgehalten werden. In analoger Weise wird Chromatgummi zum Gummidruck verwendet, aber die Schicht mit kaltem Wasser entwickelt; auch Dextrin und Eiweiß sind ebenso verwendbar, desgleichen Fischleim.

Erzeugt man unlösliche photographische Chromatgelatinebilder auf Metall (Kupfer, Zink) und wäscht die unbelichteten und löslich gebliebenen Bildstellen mit Wasser weg, so bildet der gehärtete Gelatinegrund (resp. Fischleim- oder Eiweißgrund) einen gegen Ätzflüssigkeiten (Eisenchlorid, Säuren), ziemlich widerstandsfähigen Ätzgrund, welcher das Einätzen der Bilder in Metall gestattet. Man erzeugt nach diesem Prinzip Tiefdruckplatten für die Kupferdruckpresse (Heliogravure, Photogravure), sowie Hochdruckklischees für die Buchdruckpresse (Zinkotypie-, Kupfer- und Messingklischees). Um die Widerstandsfähigkeit der unlöslichen Chromatleimbilder gegen

1) Eder (Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. 1885. Bd. 92).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1902. Bd. 41, S. 1; Jahrb. f. Phot. 1903. S. 408.

Ätzflüssigkeiten zu erhöhen, gerbt man sie mit Formalin oder ähnlichen Mitteln; oder man erhitzt sie bis zur schwachen Bräunung, wonach die Bildschicht hart wie Email wird (amerikanisches Emailverfahren für Autotypieklischees).

Belichtet man Chromatgelatineschichten auf Glas oder Metall hinter photographischen Negativen und legt sie in kaltes Wasser, so quellen nur die nicht belichteten Stellen auf; es entstehen photographische Quellreliefs, die man mit Gips oder galvanisch (Photogalvanoplastik) abformen kann. Auch die mit warmem Wasser ausgewaschenen Pigmentbilder repräsentieren Reliefs, welche man nach dem Trocknen in Blei mit hydraulischen Pressen oder galvanisch abformen und die Hohlformen als Druckklischees benutzen kann (Woodburydruck, Photogalvanographie).

Werden Glasplatten mit Chromatgelatine überzogen, hinter Negativen belichtet und in kaltem Wasser gebadet, so nehmen nur die nicht belichteten Stellen Feuchtigkeit auf; die belichteten bleiben trocken. Walzt man nunmehr fette Druckerschwärze darüber, so haftet sie nur an den belichteten Stellen; diese eingeschwärzten Chromatgelatineplatten geben Abdrücke auf Papier (Lichtdruck). Auf ähnlichen Prinzipien beruhen die photolithographischen Umdruckpapiere (Gelatinepapier, Eiweißpapier).

Schichten von Bichromaten mit Honig, Zucker, Dextrin, Fruchtzucker oder ähnlichen klebrigen Substanzen verlieren im Lichte ihre Klebrigkeit. Staubt man mit Graphitpulver ein, so entstehen nach Negativen wieder Negative, aber seitenverkehrte Einstaubbilder. Man kann auch mit Gold- und Silberpulver einstauben; ebenso mit den gepulverten Schmelzfarben der Porzellanmaler und durch Übertragen auf Glas oder Porzellan photographische Emailbilder (Photokeramik) herstellen.

Rohrzucker, Traubenzucker oder Gemische derselben mit Eiweiß usw., gemischt mit Bichromat und in dünnen, trockenen Schichten auf Glas oder Metall belichtet, werden an den belichteten Stellen gebräunt und in Wasser schwer löslich; sie verlieren ihre Hygroskopizität. Staubt man solche Schichten mit Magnesia usta (Magnesiumoxyd), gepulverter Soda oder anderen alkalisch reagierenden Pulvern ein, so nehmen diese von der trockenen Schicht beim sanften Reiben die nicht belichteten Stellen weg (Trocken-Emailverfahren).[1])

Die belichteten Stellen eines Kaliumbichromatpapieres enthalten Chromsuperoxyd (Chromdioxyd); diese Substanz wirkt als ein Beiz-

1) S. Tschörner (Phot. Korresp. 1902. S. 149).

mittel auf manche Farbstoffe, z. B. Blauholzabsud, Lösungen von organischen Farbstoffen verschiedener Art. Man kann mittels dieser Reaktion gefärbte Bilder erzeugen.

Wird eine mit Chromsäure angesäuerte Lösung von Kaliumbichromat auf Papier gestrichen, getrocknet und unter einer Zeichnung belichtet, so bleibt an den vor Licht geschützten Stellen die Chromsäure (das Chromat) erhalten, während sie an den belichteten Stellen zu Chromoxyd reduziert wird. Dämpfe von Anilin bilden nun mit der Chromsäure violettschwarze Farbstoffe (Prinzip von Willis' Anilindruck). Vergl. hierüber Bd. IV dieses Handbuches.

Rhodanchrom $[Cr(CyS)_2]$ ist in wässeriger Lösung lichtempfindlich, ebenso Kaliumchromsulfocyanat, das im Lichte sein chemisches Verhalten, die elektrische Leitfähigkeit und den Gefrierpunkt ändert (Speransky).[1])

37. Molybdänverbindungen.

Die weiße Molybdänsäure (H_2MoO_4), sowie Molybdäntrioxyd (MoO_3) werden im Lichte bei Gegenwart organischer Substanzen allmählich grün (Niewenglowski).[2])

Molybdänsäure, gelöst in verdünnter Schwefelsäure, soll sich im Sonnenlichte bläuen, im Finstern wieder entfärben (Phipson).[3])

Diese Bläuung der schwefelsäurehaltigen Molybdänsäurelösung erfolgt nach Eder nur bei Anwesenheit organischer Substanzen (wie Alkohol, Zucker usw.) und die entstehende blaue Farbe verschwindet im Finstern nicht mehr.[4]) Liesegang machte dieselbe Beobachtung bei Lösungen von Ammoniummolybdat, die mit Spuren organischer Substanzen (Alkohol, organische Säuren) versetzt waren,[5]) jedoch liegt in letzterem Falle nur geringe Empfindlichkeit vor.

Die in der analytischen Chemie gebräuchliche Lösung von molybdänsaurem Ammoniak und überschüssiger Salpetersäure ist etwas lichtempfindlich.[6])

Die Oxalmolybdänsäure stammt von der Oxalsäure und Molybdänsäure ab, hält sich im Finstern unverändert und wird bei

---

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1898. S. 377.
2) Ibid. 1895. S. 25.
3) Jahresber. d. Chemie. 1863. S. 101; Fortschr. d. Physik. 1874. S. 602.
4) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. 1885; Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. 1904.
5) Eders Jahrb. f. Phot. 1894. S. 50.
6) Sueck (Zeitschr. f. analyt. Chemie. Bd. 15, S. 290).

Gegenwart von Feuchtigkeit im Lichte blau; man kann damit Papierphotographien erzeugen.[1])

Läßt man gelatiniertes Papier auf käuflichem molybdänsauren Ammoniak [$Mo_7O_{24}(NH_4)_6 + 4H_2O$] schwimmen, trocknet im Dunkeln und belichtet, so entsteht im Sonnenlichte ein blaues Bild, welches aus Molybdänoxyd (Gemisch von MoO_2 und Mo_2O_3) besteht; eine mit Salzsäure angesäuerte Molybdänsalzlösung ist weniger lichtempfindlich (Niewenglowski).[2])

Tränkt man Papier mit einer Lösung von Ammoniummolybdat bei Gegenwart organischer Säuren, z. B. Zitronensäure, so entsteht nach längerer Belichtung ein blaues Lichtbild (Reduktion der Molybdänsäure zu einem niedrigeren Oxyd), das jedoch beim Waschen mit Wasser sich auflöst und im Dunkeln langsam wieder verschwindet (Liesegang).[3])

Löst man metallisches Molybdän in Königswasser, trägt die mit Wasser verdünnte Lösung nach Zusatz von Gelatine auf Papier auf und trocknet, so erhält man im Sonnenlichte deutliche dunkelgefärbte Lichtbilder; verdünnte Essigsäure dient als Fixiermittel, Goldchlorid, Tannin, Ferrosulfat, Kobaltsalze dienen als Tonungsmittel (Thorne-Baker).[4])

38. Wolframverbindungen.

Liesegang beobachtete 1865, daß ein zuerst mit Natriumwolframat, dann mit Salzsäure behandeltes Papier im Lichte sich grau färbt.[5])

Auch Schoen[6]) und Villani bestätigten, daß die Wolframsäure resp. deren Salze lichtempfindlich sein können.

Natriumwolframat auf Papier zeigt im Sonnenlichte keine Veränderung; dagegen wird es nach Zusatz von Zitronensäure lichtempfindlich und färbt sich im Sonnenlichte hellblau; das Lichtbild läßt sich mit Silbernitrat rotbraun verstärken (Liesegang).[7])

Die Mischungen von Natriumwolframat mit Rhodanammonium und Gummiarabikum bleiben an den unbelichteten Stellen löslich, werden an den belichteten aber unlöslich (Liesegang).[8])

1) Pechard (Bull. Assoc. Belge de Phot. 1889. S. 614; Phot. Nachr. 1889. S. 162).
2) Eders Jahrb. f. Phot. 1895. S. 24.
3) Ibid. 1894. S. 50; Phot. Archiv. 1893. S. 194.
4) Eders Jahrb. f. Phot. 1902. S. 468. — Über Verwendung der Molybdänsalze in der Photographie vergl. auch Perth (Brit. Journ. of Phot. 1903. S. 451).
5) Phot. Archiv. 1865. S. 152.
6) Revue de chim. industrielle. Bd. 4, Nr. 48. Dez. 1893.
7) Phot. Archiv. 1893. S. 180.
8) Liesegang, Photochem. Studien. 1894. I, S. 11; Phot. Archiv. 1894. S. 65.

[redacted]

Die Kristalle von alkalischen metawolframsauren Salzen, so des metawolframsauren Natrons $W_4O_{13}Na_2 + 10H_2O$, das man erhält, indem man die Lösung des neutralen wolframsauren Salzes $WO_4Na_2 + 2H_2O$ in Gegenwart von Wolframmetall kocht, bis sie bei Zusatz von Salzsäure keinen Niederschlag mehr liefert, werden im Lichte bei Anwesenheit von organischen Substanzen ebenfalls grün.

Ein Stück Papier oder Baumwollenzeug, das mit der Lösung von metawolframsaurem Natron, welche man mit Salzsäure angesäuert hat, imprägniert worden ist, nimmt unter der Einwirkung des Lichtes einen schwach veilchenblauen Ton an und kann durch Exposition hinter einem Negativ zur Erzeugung von Bildern benutzt werden, ist jedoch wenig lichtempfindlich (Niewenglowski).[1]

39. Vanadinverbindungen.

Die vanadinsauren Alkalisalze werden in Berührung mit organischen Substanzen im Lichte grün bis blau; Papier mit Natriumvanadinat bestrichen, wird im Lichte schieferfarben; Leim wird zugleich unlöslich in Wasser (Gibbons).[2]

Genaue Untersuchungen über die photographischen Eigenschaften der Vanadinverbindungen stellte Liesegang[3]) und die Gebrüder Lumière[4]) an.

Das Vanadinchlorür, das phosphorsaure und insbesondere das weinsaure Vanadin sind auf Papier lichtempfindlich.

Imprägniert man ein Blatt Gelatinepapier mit Vanadinchlorürlösung, so beobachtet man, nachdem man dasselbe im Dunkeln hat trocknen lassen, daß die Substanz durch den Einfluß des Lichtes reduziert wird. Setzt man ein so präpariertes Papier dem Lichte unter einem Positiv aus, so erhält man rasch ein wenig intensives Bild, welches man mit Hilfe von aromatischen Aminen nach der für die Mangansalze angegebenen Methode (s. S. 172) verstärken und fixieren kann. Das phosphorsaure Vanadinsalz erhält man dadurch, daß man vanadinige Säure zusammen mit phosphoriger Säure auf etwa 150 Grad erhitzt. Diese Substanz zersetzt sich weniger leicht unter dem Einfluß von Wasser, ist jedoch auch weniger lichtempfindlich als das Chlorür. Das weinsteinsaure Kalium-Vanadinsalz erhält man nach Lumière leicht, indem man Vanadin-Pentoxyd mit einer Lösung von doppeltweinsteinsaurem Kali umschüttelt. Die gelbe Lösung, ebenso in der Kälte erhalten, ermöglicht die Herstellung von Papier, das sehr lichtempfindlich ist und dabei doch sich mehrere Wochen ohne Veränderung zu halten scheint. Die Farbenreaktionen, welche man mit diesen verschiedenen Präparaten bekommt, sind der Zahl nach eng bemessen und die Bilder, welche sie liefern, sind schwach (A. u. L. Lumière).

Vergl. ferner Bd. IV dieses Handbuches.

---

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1895. S. 26.

2) Phot. Archiv. 1893. S. 210. — Nach Liesegang ist eine wässerige Lösung von Ammonvanadinat gemischt mit Ameisensäure stark lichtempfindlich und wird blau.

3) Jahresber. f. Chemie. 1874. S. 171.

4) Eders Jahrb. f. Phot. 1895. S. 65.

40. Uranverbindungen.

Uranylsalze haben die Tendenz, bei Gegenwart gewisser organischer Substanzen zu Uranosalzen (Uranoxydulsalzen) unter Abgabe von Sauerstoff reduziert zu werden, wobei sich eine gewisse Analogie mit den lichtempfindlichen Eisensalzen zeigt.

Ätherische Uranylchloridlösung, UO_2Cl_2 (Gehlen, Bd. I. 1 dieses Werkes. 3. Aufl. 1905), sowie alkoholische Lösung von Uranylnitrat, $UO_2(NO_3)_2$ (Becquerel,[1] Chastaing),[2] oder von Uranylsulfat (Ebelmen)[3] werden im Lichte zu Oxydulsalz reduziert; ähnlich wirkt die Anwesenheit von Glyzerin (Bolton),[4] Weinsäure (Niepce,[5] Boivin)[6] oder anderen organischen Substanzen.

Uranylnitrat auf Papier bildet im Lichte Oxydul (Burnett,[7] Niepce).[8] Dabei ändert sich die Farbe des belichteten Uranylnitrats, jedoch nicht sehr auffallend; durch Bestreichen oder Tränken mit Ferricyankaliumlösung entsteht ein intensiv braunrotes Bild (Bildung von Uranferrocyanid auf den uranonitrathaltigen Bildstellen); Silbernitrat bringt ein schwärzliches Lichtbild zum Vorschein (Fällung von metallischem Silber zufolge sekundärer reduzierender Wirkung des Uranosalzes auf Silbernitrat). Diese Reaktion wurde zur Herstellung von photographischen Kopien verwendet (s. Bd. IV dieses Handbuches).

Uranylchlorid (UO_2Cl_2) geht im Lichte bei Anwesenheit von Alkohol in Uranchlorür (UCl_4) über (Aloy).[9] — Das Doppelsalz von Uranylfluorid mit Fluorkalium ($UO_2Fl_2 \cdot 3KFl$) wird bei Gegenwart von Ameisensäure oder Oxalsäure unter dem Einfluß des Lichtes (nicht der Wärme allein) zu Uranfluorkalium ($UFl_4 \cdot 2KFl$) reduziert (Bolton).[10]

---

1) „La Lumière". 1868.

2) Chastaing (Annal. chem. phys. 1877. S. 145; Auszug a. d. Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1877. S. 517. — Eder, Über die chem. Wirkungen d. farbigen Lichtes. 1879; Auszug a. d. Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1880. — Die Lösung des Uranylnitrates in Methylalkohol oder Äthylalkohol ist sehr lichtempfindlich, unter Ausscheidung eines Niederschlags von Uranoxydul (Oechsner de Coninck, Compt. rend. 1900. S. 1303; Eders Jahrb. f. Phot. 1903. S. 407).

3) Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 27, S. 385. [Uranylsulfat, UO_2SO_4, geht hierbei in Uranosulfat, $U(SO_4)_2$, über.]

4) Fortschr. d. Physik. 1869. S. 408.

5) Phot. Mitt. 1867. Bd. 4, S. 206.

6) Mon. de la Phot. 1878. S. 164.

7) Kreutzer (Jahresber. d. Phot. 1857. S. 64).

8) Fortschr. d. Physik. 1858. S. 282.

9) Chem. Zentralblatt. 1899. II, S. 335.

10) Jahresber. f. Chemie. 1866. S. 212.

Tränkt man Papier mit Uranylbromidlösung (UO_2Br_2), trocknet und belichtet es, so erleidet es im Lichte eine schwache sichtbare Veränderung; jedoch wird mit Silbernitrat das Bild an den belichteten Stellen schwarz, mit Ferrocyankalium an den unbelichteten Stellen rot gefärbt und deutlich sichtbar (Liesegang, Thorne, Baker); es liegt also eine Reduktion im Lichte zu Uranosalz vor.

Uranphosphat ist nicht lichtempfindlich, wohl aber dessen Lösung in Weinsäure. Trockenes Uranferricyanid erleidet im Lichte Gewichtsverlust (Thorne-Baker).[1]

Viele organische Uranoxydsalze (Uranylsalze) werden im Lichte rasch zu Uranoxydul oder dessen Salze reduziert, so das oxalsaure Uranoxyd und Ammoniumdoppelsalz (Niepce und Corvisart,[2] Seekamp,[3] Burnett,[4] Monckhoven),[5] das essigsaure, zitronensaure, ameisensaure, weinsaure, akonitsaure usw. Salz (Liesegang).[6] Hauptsächlich wirkt hierbei das blaue und violette Licht.[7])

Verdünnte 4 prozentige Oxalsäurelösung, mit einer 1 prozentigen Lösung von Uranylnitrat im Dunkeln zum Sieden erhitzt oder 40 Stunden lang bei 30° C. aufbewahrt, zeigt keine sichtliche Veränderung. Läßt man aber auf diese Mischung selbst nur kurze Zeit das Tageslicht einwirken, so erscheinen Gasblasen von Kohlenoxyd, nach einstündiger Einwirkung des Sonnenlichtes erhält man ansehnliche Mengen brennbaren Kohlenoxyds (Niepce und Corvisart).[8] Wärme und die Salpetersäure des Urannitrats sind dabei ohne Einfluß; denn die Zersetzung erfolgt auch bei 0° C. und bei Gegenwart von reinem Uranoxyd. Seekamp[9]) fand, daß die Oxalsäure sich hierbei unter Bildung von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser, sowie Entstehung von etwas Ameisensäure zerlegt, während sich Uranhydroxyd ausscheiden soll, das an der Luft wieder in Uranylhydroxyd übergeht.

Henry Fay[10]) untersuchte die Einwirkung des Lichtes auf einige organische Säuren in Gegenwart von Uransalzen. Läßt man Uranyloxalat auf Oxalsäure im direkten Sonnenlicht einwirken, so wird die Oxalsäure in Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Ameisensäure zerlegt. Die Menge des Kohlendioxyds entspricht ungefähr der nach der Gleichung

$$\underset{\text{Oxalsäure}}{H_2C_2O_4} = \underset{\text{Ameisensäure}}{H_2C_2O_2} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2}$$

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1902. S. 468.
2) Annal. Chem. Pharm. Bd. 113, S. 114.
3) Ibid. Bd. 122, S. 113.
4) Kreutzer (Zeitschr. f. Phot. 1860. S. 252).
5) Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1880.
6) Phot. Archiv. 1865. S. 1.
7) Eder, Über die chemischen Wirkungen des farbigen Lichtes. 1879; Ausz. a. d. Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1880.
8) Annal. d. Chemie. Bd. 113, S. 114.
9) Ibid. Bd. 122, S. 113.
10) Americ. Chemic. Journ. 1896. Bd. 18, S. 269; Eders Jahrb. f. Phot. 1897. S. 359 und 362.

erwarteten Menge. Die Ameisensäure zerfällt teilweise in Kohlenoxyd und Wasser. Die Menge des Kohlenstoffs in Ameisensäure und CO zusammen ist nicht ganz so groß, als die Menge des Kohlenstoffs im Kohlendioxyd. Durch einen besonderen Versuch wurde erwiesen, daß die Ameisensäure nicht aus Kohlenoxyd und Wasser entstanden sein kann, sondern daß die umgekehrte Reaktion erfolgt. Das Uranyloxalat $UO_2C_2O_4$ wird bei der Einwirkung auf die Oxalsäure zersetzt. Es bildet sich zunächst Uranooxalat $U(C_2O_4)_2$, das sich als schwer löslicher Niederschlag ausscheidet und zwar entweder als Hydrat $U(C_2O_4)_2 \cdot 6 H_2O$ oder als grüner, wasserfreier Niederschlag. Das in der Lösung gebliebene Uranyloxalat setzt nach einiger Zeit einen purpurbraunen, amorphen Niederschlag ab, der etwa 78 % Uran enthält und eine kleine Menge Kohlenstoff. Bei längerem Stehen im Exsikkator verwandelt sich der braune Niederschlag in eine gelbe Substanz mit 75 % Uran, 1 bis 1,36 % Kohlenstoff und 8,04 bis 8,7 % Wasser.

Weinsäure gibt mit Uranylsalzlösungen im Sonnenlichte einen unlöslichen Niederschlag, dessen Natur noch nicht aufgeklärt ist.

Uranylmalonat ist unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Kaliummalonat; die Lösung zeigte indessen keine Veränderung im Lichte. Das Uranylsuccinat aber gibt im Lichte, wie schon Seekamp fand, langsam Propionsäure.

Im Anschluß an eine Beobachtung von Wisbar (Lieb. Annal. 262, 232), der aus Buttersäure bei Gegenwart von Uransalzen Propan erhielt, wurde von H. Fay Isobuttersäure untersucht. Gemischt mit Uranylnitratlösung gibt sie im Lichte schnell Gas aus, welches aus gleichen Volumen Propan und Kohlendioxyd besteht; die Wärme beschleunigt sehr den Vorgang. Das Uranylnitrat erleidet dabei eine Veränderung, die nicht weiter untersucht wurde. Ebenso, nur noch leichter, kann Propionsäure ($C_2H_5 \cdot CO_2H$) in Kohlensäure und Äthan (C_2H_6) zersetzt werden, während Essigsäure nur äußerst langsam in Methan und Kohlensäure zerlegt wird. Ameisensäure scheint überhaupt nicht zerlegt werden zu können. Vergleichende Versuche ergaben, daß Propion- und Isobuttersäure gleich schnell zersetzt werden, so lange die Flüssigkeiten klar sind; entsteht in der letzteren nach einiger Zeit ein Niederschlag, so verlangsamt sich der Vorgang stark. Verschiedene Mengen Uransalz und Propionsäure gaben verschiedene Geschwindigkeit, doch sind hierüber keine systematischen Versuche gemacht worden.

Die vorstehend beschriebenen Erscheinungen sind insofern sehr bemerkenswert, als sie der Hauptsache nach als katalytische Spaltungen der betreffenden Säuren, z. B. $C_2H_5CO_2H = C_2H_6 + CO_2$ erscheinen, und nicht als Oxydationswirkungen, wie man zunächst vermuten sollte.[1])

Dittrich[2]) untersuchte Uranylsalze vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus. Er bestimmte die Leitfähigkeit usw. Das Uranyloxalat findet er als eines der lichtempfindlichen Uranylsalze; gelbes Glas schützte jedoch völlig vor dem zersetzenden Einfluß des Lichtes. Auch das Tartrat ist sehr lichtempfindlich; weniger die Uranylsalze anorganischer Säuren. Da Uranyloxalat bei Lösung im Lichte sich trübt und Uranosalz ausscheidet, also immer weniger und weniger Ionen in der Flüssigkeit bleiben, so kann man mittels Proben auf die elektrische Leitfähigkeit die photochemische Zersetzung verfolgen. Dittrich deutet auf die Ergebnisse der Knoblauchschen Spektraluntersuchungen über Lichtabsorption von Uransalzen auf Grund der von ersterem beobachteten Dissoziation hin.

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 21, S. 316.

2) Zeitschr. f. analyt. Chemie. 1899. Bd. 29, S. 449; Eders Jahrb. f. Phot. 1900. S. 540.

Die Lösung von Uranylacetat ist lichtempfindlich. Bach hatte geglaubt, daß Kohlensäure durch Uranylacetat im Lichte zu Formaldehyd umgewandelt werde.[1]) Euler zeigte, daß Uranacetatlösung wirklich nach $^1/_2$ Stunde im mäßig starken Sonnenlichte beim Durchleiten von Kohlensäuregas sich rascher trübt, als wenn man die Lösung in verschlossenen Flaschen dem Lichte aussetzt; denselben Effekt hat jedoch Stickstoff. Es tritt keine spezifische Wirkung von Kohlensäure ein.[2]) Der im Lichte aus Uranacetatlösungen abgeschiedene Niederschlag oxydiert sich an der Luft zu gelbem Uranihydroxyd.

Uranoxydsalze gemischt mit Bernsteinsäure zerfallen im Lichte zu Propionsäure unter Abspaltung von Kohlensäure nach der Gleichung[3])

$$CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H = CO_2 + C_2H_5 \cdot CO_2H.$$

Ähnlich werden mit Uranoxyd versetzte Weinsäure- und Zitronensäurelösungen durch Sonnenlicht zersetzt.[3])

Über Verwendung der Uranylsalze zu verschiedenen Kopierverfahren s. Bd. IV dieses Handbuches.

41. Zinnverbindungen.

Die Zinnsalze (Stannoverbindungen) haben die Tendenz, unter dem Einflusse des Lichtes sich zu oxydieren (im Gegensatz zu den meisten anderen Metallsalzen, welche besonders einer photochemischen Reduktion zugänglich sind). Liesegang[4]) fand folgende Lichtreaktionen der Zinnsalze.

Tränkt man geleimtes Papier mit einer wässerigen Lösung von Zinnbromür, läßt im Dunkeln trocknen, und belichtet das Papier dann zehn Minuten im direkten Sonnenlichte unter einem Negativ, so zeigt die weiße Fläche gar keine Veränderung. Legt man es dann in eine wässerige Lösung von Silbernitrat, so färben sich die unbelichteten Stellen sofort tief braun, während die belichteten rein weiß bleiben. Das Silbersalz wird von dem unveränderten Zinnoxydulsalz zu Metall reduziert, während dies durch das im Lichte entstandene Oxydsalz nicht geschieht. Man erhält also ein Negativ. Auch mit Platin-, Palladium- oder Goldchlorid läßt sich das Bild entwickeln. Mit molybdänsaurem Ammon erhält man ein blaues Bild auf weißem Grunde. Die Lichtempfindlichkeit des Zinnbromürpapiers kann nach Liesegang durch Zusatz einiger Salze und Säuren erhöht werden. Ameisensäure oder Milchsäure veranlassen, daß die Färbung der unbelichteten Stellen durch reduziertes Silber bedeutend intensiver wird, während die belichteten Stellen ebenso rein weiß werden wie bei reinem Zinnbromür. Noch kräftiger wirkt arsenigsaures Natron. Oxalsäure oder oxal-

---

1) Compt. rend. Bd. 119, S. 1145, 1389; Eders Jahrb. f. Phot. 1897. S. 354.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1904. Bd 37, S. 3411.
3) Annal. d. Chemie. Bd. 278, S. 373.
4) Eders Jahrb. f. Phot. 1894. S. 51; Phot. Archiv. 1893. S. 317.

saures Natron zerstören die Lichtempfindlichkeit, d. h. der Entwickler wird an den belichteten Stellen ebenso stark reduziert wie an den unbelichteten. Kohlensaures Natron verändert die Empfindlichkeit nicht.

Die Stannosalze organischer Säuren verhalten sich auf Papier wie das Bromür. Stannonitrat auf Papier ist etwas lichtempfindlich; Zinnchlorür ist dagegen unempfindlich.

Besonders wichtig ist die Eigenschaft der lichtempfindlichen Zinnpapiere, sich mit Chromogenen entwickeln zu lassen. Behandelt man sie z. B. mit salzsaurem p-Amidophenol nach der Belichtung unter einem Negativ, so resultiert ein braunrotes Positiv. Der Entwickler wird an den belichteten Stellen oxydiert. Durch Auswaschen des nicht veränderten Salzes wird das Bild fixiert. Es ist also kein Diapositiv notwendig, wie bei den von Lumière studierten lichtempfindlichen Mangan-, Kobalt- und Cersalzen (Liesegang).

Über die Lichtempfindlichkeit von Jodzinn s. S. 122.

Die Mischung von Zinnbromür und Kaliumpermanganat (!) soll nach Liesegang Gelatine bei der Belichtung gerben.[1])

42. Wismutverbindungen.

Die Beobachtung, daß Wismuttrioxyd (Bi_2O_3) sowie das basische Wismutnitrat [$Bi(OH)_2NO_3$] im Lichte sich dunkler färben, machte Senebier 1782.[2]) Wittstein fand das reine basische Wismutnitrat lichtbeständig, bemerkte jedoch, daß es auf Papier sich im Lichte schwärzt.[3]) Man vermutete, daß diese Lichtempfindlichkeit auf eine Verunreinigung des Wismutpräparates mit Silbersalzen zurückzuführen sei,[4]) jedoch zeigte R. E. Liesegang,[5]) daß einige Wismutpräparate, welche vollkommen frei von Silbersalzen waren, eine hohe Lichtempfindlichkeit besitzen.

Kristalle von thioessigsaurem Wismut [$(CH_3 \cdot COS)_3Bi$] werden im Lichte braun (Tarugi).[6]) — Aus dem wismuthaltigen Nylanderschen Reagens wird im ultravioletten Lichte rasch metallisches Wismut gefällt (Hertel).[7])

Papier, das mit reinem Wismutchlorid getränkt ist, färbt sich im Sonnenlichte rasch braun, jedoch verschwindet im Dunkeln die Braun-

1) Liesegang, Photochemische Studien. 1894. I, S. 11.
2) Mem. Phys. Chim. III, S. 189.
3) Wittstein, Repert. Bd. 74, S. 243.
4) Diese Vermutung sprachen Klaproth und Buch (Brandes Archiv. Bd. 24, S. 341), sowie in neuerer Zeit Schneider aus (Journ. f. prakt. Chemie. [2] Bd. 23, S. 76).
5) Eders Jahrb. f. Phot. 1894. S. 49.
6) Ibid. 1898. S. 377.
7) Ibid. 1905. S. 77.

[redacted]

farbe von selbst wieder. Zusatz von Oxalsäure, Natriumoxalat, Zucker, Leim steigert die Empfindlichkeit des Wismutchlorids gegen Licht; Alkalikarbonat aber zerstört die Lichtempfindlichkeit (Liesegang).[1])

43. Gold-, Platin-, Palladium- und Iridiumverbindungen.

Metallisches Gold sowie Platin werden durch Salzsäure bei Gegenwart von Licht und Sauerstoff angegriffen.[2]) Das Licht bewirkt dabei die Vereinigung des Chlors mit dem Metall und veranlaßt den Ersatz des Chlors in der Salzsäure durch den Sauerstoff.

Das Sonnenlicht begünstigt die Auflösung des Goldes in wässeriger Cyankaliumlösung. Möglicherweise beruht diese Reaktionsbeschleunigung auf dem Freiwerden einer größeren Menge nascenten Cyans im Verhältnis zu dem hinzutretenden absorbierten Sauerstoff, dessen Absorption in Cyankalium durch Sonnenlicht beschleunigt wird (Caldecott).[3])

Goldoxyd (Au_2O_3) gibt im Lichte (Scheele, Berzelius) selbst im luftleeren Raume (Chevreul)[4]) Sauerstoff ab. Nach G. Krüß ist dagegen Goldoxyd, sowie das Goldchlorid ($AuCl_3$) und Bromid vollständig lichtbeständig, sobald jede Spur von organischen Substanzen abgehalten wird.[5]) Ätherische und selbst wässerige Goldchloridlösung wird im Lichte rasch reduziert (Rumford, Juch), bei der Zersetzung sehr verdünnter wässeriger Goldchloridlösungen im Lichte entsteht unter Ausscheidung von metallischem Golde und Salzsäure auch Wasserstoffsuperoxyd (Sonstadt);[6]) ebenso wird Goldchlorid reduziert auf Papier (Hellot 1737), auf Seidenzeug (Fulham 1794), Wolle, Epidermis, Elfenbein (Creuzberg)[7]) mit Zucker, Gummi, Stärke (Fischer);[8]) mit Oxalsäure und oxalsaurem Ammon im Lichte rascher als im Dunkeln (Pelletier, Herschel,[9]) Döbereiner).[10]) Tränkt man Papier mit Goldchloridlösung, trocknet und belichtet, so entsteht zuerst Goldchlorür ($AuCl$), wobei die Farbe heller wird, welches dann im Lichte und allmählich auch im Finstern weiter zu Metall reduziert wird; das

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1894. S. 49.
2) Berthelot (Compt. rend. 1904. Bd. 138, S. 1297).
3) Chem. Zentralbl. 1905. I, S. 215.
4) Dinglers polytechn. Journ. Bd. 151, S. 440.
5) Eders Jahrb. f. Phot. Bd. 1, S. 174.
6) Ibid. 1899. S. 466.
7) Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 10, S. 380. — Vergl. Eders Geschichte d. Phot. 3. Aufl. 1905 (Bd. I dieses Handbuches).
8) Kastners Archiv. Bd. 9, S. 349. — S. auch Bd. I dieses Handbuches.
9) Hunt, Researches on light. 1. Aufl. 1844; 2. Aufl. 1854.
10) Landgrebe, Über das Licht. 1834. — S. auch Bd. I dieses Handbuches.

Maximum der Wirkung im Spektrum tritt bei den Fraunhoferschen Linien *G* und *H* auf (Herschel,[1]) Becquerel).[2])

Reine, schön rote Lösungen von kolloidalem Gold stellt man nach Zsigmondy her, wenn man Chlorgoldlösuug mit Kaliumbikarbonat und Formaldehyd in geeigneter Art reduziert.[3]) Die Absorptionsspektra dieser Lösung und des Goldrubinglases zeigen volle Übereinstimmung, so daß sich das Gold sowohl im Rubinglas in fester Lösung, als in der Flüssigkeit sich in kolloidalem Zustande befindet. Die Goldpartikelchen im Rubinglase sowie in kolloidaler Goldlösung düften nur zirka 0,000004 Millimeter betragen.

Über Sichtbarmachung und Größenbestimmung ultramikroskopischer Teilchen, mit besonderer Anwendung auf Goldrubingläser, siehe die Abhandlung von H. Siedentopf und R. Zsigmondy in den „Annalen der Physik." 1903. Bd. 10; ferner siehe Ehrenhaft über „Das optische Verhalten der Metallkolloide und deren Teilchengröße", kais. Akad. d. Wiss., 12. Februar 1903.[4])

Nach W. Spring enthält Goldrubinglas, ebenso wie silber- und kupferhaltiges Glas die Metalle in mehr oder weniger feiner Verteilung, zum Teile kolloidal.[5])

Über die hochrote Goldlösung als Reagens auf Kolloide siehe die Abhandlung von Richard Zsigmondy in Jena.[6])

Kolloidale Goldlösungen erhält man nach Bredig[7]) durch Zerstäuben von Golddrähten mittels starker elektrischer Ströme unter Wasser.[8])

Kolloidale Goldgelatinepräparate lassen grünes Licht durch.[9])

E. Sonstadt[10]) untersuchte die Einwirkungen von Licht auf Platinchlorid. Platinchlorid (richtiger gesagt: Wasserstoffplatinchlorid, H_2PtCl_6) wird in sehr verdünnten wässerigen Lösungen durch das Licht unter Abscheidung von Platinmonochlorid zersetzt. Indessen ist diese Zersetzung weit schwächer als die Zersetzung durch die Wärme.

Ätherische Platinchloridlösung (Gehlen), sowie Platinchlorid und Iridiumsalmiak mit Oxalsäure oder weinsaurem Natron (Döbereiner)[11]) scheiden im Lichte Metall aus.

---

1) Hunt, Researches on light. 1. Aufl. 1844; 2. Aufl. 1854.

2) La Lumière. 1868.

3) Lottermoser, Anorganische Kolloide. 1901. S. 187 (Sammlung chemischer Vorträge von Ahrens. VI).

4) Österr. Chem.-Ztg. 1903. S. 103.

5) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1902. S. 748.

6) Zeitschr. f. analyt. Chemie. 1901.

7) Chem. Zentralbl. 1899. I, S. 326.

8) Bredig (Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 19, S. 337). — Vergl. über kolloidales Gold: Lottermoser, Über anorganische Kolloide. 1901 (Sammlung chemischer Vorträge von Ahrens. VI); A. Müller, Die Theorie der Kolloide. 1903.

9) Kirchner und Zsigmondy (Annal. d. Physik. 1904. [4] Bd. 15, S. 573).

10) Eders Jahrb. f. Phot. 1899. S. 466.

11) Landgrebe, Über das Licht. 1834 und Schweigg. Journ. Bd. 47, S. 122.

[redacted]

Platinchlorid mit Oxalsäure oder Weinsäure auf Papier bleicht im Lichte aus, im Ferricyankalium wird es blau (Hunt);[1] Platinjodid und Platinbromid auf Papier ist lichtempfindlich (Herschel, Hunt).[1]

Wässerige Platinchloridlösung mischt sich im Dunkeln mit überschüssigem Kalkwasser ohne alle Fällung und setzt erst nach sehr langer Zeit einige Flocken ab. Im Sonnenlichte wird die Mischung sogleich milchig und gibt einen weißen oder gelblichweißen Niederschlag, welcher ein Doppelsalz von chlorhaltigem Platinoxydkalk ist ($2CaO \cdot Pt_2O_3Cl_2 + 7H_2O$) und nach seinem Entdecker „Herschels Niederschlag" genannt wird; es wirkt hierbei das stärker brechbare (blauviolette) Licht (Herschel,[2] Döbereiner,[3] Johannsen).[4]

Gemische von Platinsalzen mit Ferrioxalat oder ähnlichen Eisenverbindungen, welche durch Lichtwirkung in Ferrosalze übergehen, sind sehr lichtempfindlich, indem primär das Ferrisalz durch Licht zu Ferrosalz zersetzt wird (nicht das relativ sehr lichtbeständige Platinchlorid, Platinchlorür oder Kaliumplatinchlorür) und dann das stark reduzierend wirkende Ferrosalz aus dem Platinsalz metallisches Platin ausscheidet. Der Prozeß verläuft nach dem Schema

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Ferrioxalat}}{Fe_2(C_2O_4)_3} = \underset{\text{Ferrooxalat}}{2Fe(C_2O_4)} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{2CO_2}$$

$$\text{II.}\quad \underset{\text{Ferrooxalat}}{6Fe(C_2O_4)} + \underset{\text{Kaliumplatinchlorür}}{3K_2PtCl_4} = \underset{\text{Ferrioxalat}}{2Fe_2(C_2O_4)_3} + \underset{\text{Ferrichlorid}}{Fe_2Cl_6} + \underset{\text{Chlorkalium}}{6KCl} + \underset{\text{metallisches Platin}}{3Pt.}$$

Der sub II angegebene Prozeß verläuft aber nur bei Gegenwart von Kaliumoxalat oder ähnlichen Salzen rasch und vollständig, weshalb man ihn durch Behandeln des Lichtbildes mit Kaliumoxalatlösung befördert (s. im Bd. IV dieses Handbuches). In ähnlicher Weise lassen sich auch mit Gold-, Silbersalzen und den Verbindungen anderer Metalle der Platingruppe oder dergl. photographische Kopien herstellen.

Palladiumoxalsäure, $Pd(C_2O_4)_2H_2 + 6H_2O$, ist nach Loiseleur lichtempfindlich.[5]

---

1) Hunt, Researches on light. 1. Aufl. 1844; 2. Aufl. 1854.

2) Philosoph. Magazin. Bd. 1, S. 58; Schweigg. Journ. Bd. 65, S. 262; Hunt, Researches on light. 1844. — S. auch Bd. I dieses Handbuches.

3) Annal. d. Pharm. Bd. 14, S. 317. — S. auch Bd. I dieses Handbuches.

4) Ibid. Bd. 155, S. 204; Jahresber. f. Chemie. 1870. S. 286; Gmelin, Handb. d. Chemie. 6. Aufl. 1875. Bd. III, S. 1180.

5) Chem. Zentralbl. 1900. II, S. 466.

VIERUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

SILBER UND SEINE VERBINDUNGEN.

1. Allotrope Modifikationen des Silbers.

Das metallische Silber existiert nicht nur in der bekannten Form als zusammenhängendes kohärentes, weißglänzendes Metall (gewöhnliches Silber), welches in sehr dünnen Schichten in der Durchsicht blau ist, sondern in mehreren anderen Formen.

Das aus wässerigen Silbernitratlösungen mittels Eisenvitriollösung gefällte Silber ist pulverig körnig, mitunter kristallinisch (oktaedrisch und hexaedrisch),[1] ebenso ist das mit Halogensilber oder aus deren Emulsionen in Gelatine und Kollodium abgeschiedene Silbermetall körnig und porös. Diese Art des feinverteilten sog. „molekularen" Silbers,[2] dessen Molekülkonglomerate durch irgendwelche andere Teilchen (z. B. Gelatine) voneinander getrennt sind, finden wir in den entwickelten und fixierten photographischen Negativen. Diese Form des Silbers besitzt in der Regel eine dunkelgraue oder schwärzliche Farbe. — Auch das auf nassen Kollodiumplatten mittels Eisenvitriol aus Silbernitratlösung ausgeschiedene und auf das belichtete Jodsilber niederfallende Silber ist körniges Silbermetall von grauer, seltener weißlicher Farbe.

Man kennt nicht nur das gewöhnliche metallische Silber in seiner kohärenten weißglänzenden und in seiner körnigen Form, welche wir vorhin beschrieben haben, sondern es entstehen bei allerlei chemischen Prozessen verschiedene allotrope Modifikationen des Silbers in einer nahezu endlosen Verschiedenheit von Arten und Farben: goldgefärbt, kupferfarbig, blau, blaugrün, rot usw.

Außer diesen in Wasser unlöslichen Formen des Silbers sind noch andere bekannt, welche sowohl auf chemischem Wege (durch

---

1) Peterson (Zeitschr. f. physik. Chemie. 1891. Bd. 8, S. 620).

2) Über den Unterschied von „molekularem" und „kohärentem" metallischen Silber vergl. Wernicke (Wiedem. Annal. d. Physik. 1894. Bd. 52, S. 523); O. Wiener (ibid. 1899. Bd. 69, S. 499).

Fällung) als auf elektrischem Wege durch Zerstäuben herstellbar sind und gewissermaßen in Wasser lösliche Modifikationen des Silbers oder besser gesagt, eine wässerige Lösung von sogenanntem kolloidalen Silber repräsentieren. Die Eigenschaften dieser allotropen Modifikationen weichen von denen des gewöhnlichen Silbers ab.

Die Kenntnis dieser, auch für die photographische Chemie wichtigen allotropen Modifikationen des Silbers verdanken wir Carey Lea.[1]) Man kannte allerdings schon lange in Wasser mit brauner oder roter Farbe lösliche Reduktionsprodukte von zitronensaurem Silber oder dergl., welche man aber für Silbersuboxyd hielt (Wöhler 1839, von Bibra u. a.), bis Muthmann (1887) zeigte, daß dies eine Art Lösung von metallischem Silber sei.

Carey Lea beobachtete bei der unter bestimmten Verhältnissen vorgenommenen Reduktion von Silbersalzen durch Ferrocitrat, weinsaure Salze usw. verschieden gefärbte „allotrope Modifikationen" des Silbers, wovon eine Form (A) in Wasser mit tiefroter Farbe löslich ist; sie entsteht beim Vermischen von Silbernitratlösung mit Ferrocitratlösung, wobei sofort eine tiefrote Flüssigkeit entsteht. Neutrale Salze schlagen daraus blaues allotropes Silber (Form B) aus, z. B. Alkalisulfate, Nitrate, auch Silbercitrat, Gummiarabikum usw. Der unlösliche Niederschlag kann durch Natriumborat, Ammoniumsulfat usw. wieder in eine lösliche Form übergeführt werden, welche jedoch nicht mehr die blutrote Farbe der A-Form hat. Drittens gibt es nach Lea eine goldgelbe Modifikation (C) des Silbers, welche man durch Mischen aus Silbernitrat, Rochellesalz und Eisenvtiriol in bestimmten Verhältnissen erhält.[2]) — Die stärkeren Säuren verwandeln das allotrope Leasche Silber sofort in normales, gewöhnliches graues Silber;[3]) schon verdünnte Essigsäure tut dies.

Heute weiß man, insbesondere durch die Untersuchungen A. Lottermosers,[4]) daß die Leaschen allotropen Modifikationen auf das kolloidale Silber zurückzuführen sind, daß überall dort, wo Reduktionen von Silberlösungen mit roter oder brauner Farbe auftreten, man das Hydrosol[5]) des Silbers als gegenwärtig annehmen kann,

1) Phot. Korresp. 1889. S. 438; 1891. S. 434.

2) Vergl. Carey Lea (Phot. Korresp. 1889. S. 438; 1891. S. 434).

3) Hierbei findet eine Wärmetönung statt.

4) Lottermoser, Über anorganische Kolloide (Sammlung chemischer Vorträge von Ahrens. 1901. VI, S. 161).

5) Die kolloidale Auflösung bezeichnet man als „Sol" (wenn Wasser als lösende Flüssigkeit zugegen war, als „Hydrosol"), den aus den kolloidalen Lösungen durch chemische Agentien gefällten unlöslichen Niederschlag als „Gel" (A. Müller, Die Theorie der Kolloide. 1903. — Einen Bericht über kolloidales Silber und

aus welchem sich ein mehr oder weniger lebhaft gefärbtes „Gel“ ausscheidet, welches aber leicht in gewöhnliches metallisches graues Silber übergeht.

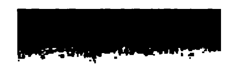
Bei Gegenwart von Eiweiß, Gelatine, Gummi erhält die Lösung des kolloidalen Silbers (sowie aller kolloidaler Lösungen) größere Beständigkeit. Z. B. wird Silbernitrat von Formaldehyd bald unter Spiegelbildung zersetzt; bei Gegenwart von Gelatine oder Eiweiß bildet sich aber die kolloidale rote Lösung des Hydrosols des Silbers. Ähnlich wirkt Dextrin.

Carey Lea fand, daß lösliches Silber durch Einwirkung von Dextrin und Alkali auf Silbernitrat erhalten wurde; durch starke Säuren wird es gefällt und ist dann wenig löslich. Sehr stark fällend wirkt Natriumphosphat; man erhält einen kupferroten Niederschlag, der zu einer metallisch grünen Schicht eintrocknet. Tannin und Alkalikarbonate geben gleichfalls lösliches Silber. Die Zwischenform von goldgelbem Silber, welche bei mehreren Versuchen erhalten wird, zeigt Andeutungen von kristallinischer Beschaffenheit.[1])

---

kolloidales Gold mit historischen Schilderungen der Arbeiten Wöhlers, Carey Leas und den modernen Methoden zur Herstellung kolloidaler Metallösungen hielt Dr. Friedrich Böck (Österr. Chem.-Ztg. 1903. S. 49); vergl. auch Küspert (Chem. Zentralbl. 1903. S. 70).

1) Lea gibt folgende Darstellungsweise an: Eine Lösung von 40 g Natron, 40 g braunem (nicht weißem) Dextrin in 2 Liter Wasser wird mit 28 g Silbernitrat (gelöst) in kleinen Mengen versetzt, so daß die Operation einige Stunden dauert. Man erhält eine Flüssigkeit, die im reflektierten Lichte grün, im durchfallenden dunkelrot ist. Gießt man 100 ccm dieser Lösung in 100 ccm Wasser, welches von 3 bis 7,5 ccm Schwefelsäure enthält, so erhält man dunkelrote Niederschläge, welche alle Farben von Blau durch Grün in Gelb nach dem Auftrocknen zeigen; noch mehr Schwefelsäure gibt kupferrote Schichten. Gleichzeitig nimmt der Glanz der Schichten ab. — Umgekehrt geben Gemenge von Eisensulfat und Seignettesalz für gewöhnlich gelbes Silber, bei Zuführung von Alkali aber blaues. — Unter dem Einflusse des Lichtes geht blaues Silber in gelbes über. In den Zwischenzuständen wird es in auffallender Weise empfindlicher für umwandelnde Reagentien. Lea nimmt an, daß die Bildung des löslichen Silbers davon abhängig sei, daß die Reaktion indirekt durch eine niedrigere Oxydationsstufe des Silbers erfolge. — Eine andere Leasche Vorschrift der Herstellung von kolloidalem Silber empfehlen Ahrens sowie Günther (Abhandlungen der naturhistorischen Gesellschaft Nürnberg. Bd. 15): Es werden A. 60 g Eisenvitriol gelöst in 200 ccm Wasser mit B. einer Lösung von 100 g Natriumcitrat in 250 ccm Wasser gemischt, worauf C. eine Lösung von 5 g Natriumbikarbonat in 50 ccm Wasser zugesetzt wurde und sofort D. eine Lösung von 20 g Silbernitrat in 200 ccm Wasser beigemischt wird. Es entsteht unter Kohlensäureentwicklung eine dunkelbraune Flüssigkeit. Nach einigen Stunden Stehens setzt sich ein feinkörniger lilafarbiger Niederschlag von kolloidalem Silber ab, von dem die überstehende dunkle Flüssigkeit mittels eines Hebers getrennt wird. Schließlich wird



Nach Hanriot sind die verschiedenen Arten von kolloidalem Silber chemische Körper, die sich nicht nur durch ihre Eigenschaften, sondern auch durch ihre Zusammensetzung voneinander unterscheiden. Es ist deshalb auch Grund zu der Annahme vorhanden, daß die Eiweißsubstanz in Kollargol, das Eisenoxyd im Leaschen kolloidalen Silber und die Kieselsäure im Silikargol keine Verunreinigungen sind, sondern einen wesentlichen Bestandteil des Moleküls bilden, und zwar nicht allein deshalb, weil es unmöglich erscheint, diese Bestandteile zu entfernen, ohne zugleich das kolloidale Silber zu zerstören, sondern auch deshalb, weil sie ihre gewöhnlichen Reaktionen und Löslichkeiten verloren haben. Alle diese Arten von kolloidalem Silber entwickeln beim Erhitzen im Vakuum Kohlendioxyd und Wasserstoff und besitzen ein größeres Reduktionsvermögen, als dem in ihnen enthaltenen Siber zukommt.[1]

Malfitano betrachtet die Kolloide nicht als mechanische Suspensionen, sondern als Verbindungen in variablen Verhältnissen von mindestens drei Komponenten; demnach wären Kolloide Gruppen, die um die Ionen von Elektrolyten gruppiert sind.[2]

Kolloidale Silberverbindungen. C. Paal und F. Voß fanden, daß sich kolloidales Silber und kolloidale Silbersalze aus den Spaltungsprodukten von Eiweißkörpern durch Zusatz von Ätznatron, z. B. durch Protalbin- und Lysalbinsäure erhalten lassen.[3] Die entstehende Lösung wird als kolloidales Silberoxyd betrachtet, aus welcher sich alle anderen kolloidalen Silberverbindungen herstellen lassen, z. B. kolloidales Schwefelsilber, insbesondere auch Halogensilberhydrosole, wie z. B. kolloidales Chlorsilber, Bromsilber, Jodsilber in festem und gelöstem Zustande.

Diejenigen Formen von metallischem Silber oder Metallen überhaupt, welche in Wasser eine Art Lösung geben, nennt man kolloidale Metallösungen.[4] Kolloidale Silberlösungen erhält man durch Reduktion von Silbernitrat mit Eisenvitriol und Seignettesalz und Dialyse der Lösung (Carey Lea, Barm und Schneider);[5] oder man erzeugt den elektrischen Lichtbogen zwischen Silberelektroden unter Wasser, wobei filtrierbare, braune kolloidale Silberlösungen entstehen (Bredig).[6]

---

der Silberniederschlag (das Hydrosol des Silbers) auf die Saugpumpe abgesaugt, mit Wasser wieder gelöst und mit Alkohol gefällt, der braunschwarze Schlamm abfiltriert (Saugpumpe) und mit Wasser auf 1 Liter verdünnt. Diese schwarzbraune Lösung enthält kolloidales Silber. Es wird durch Säuren oder andere Elektrolyte als gewöhnliches metallisches Silber gefällt und dient auch zur Herstellung der Photochlorid- oder Photobromidlösung.

1) Compt. rend. Bd. 137, S. 122—124; Chem. Zentralbl. 1903. Bd. 2, S. 280 und 549.

2) Chem. Zentralbl. 1905. Bd. 1, S. 135; Compt. rend. Bd. 139, S. 920.

3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 37, S. 3862; Chem. Zentralbl. 1904. Bd. 2, S. 1635.

4) Vergl. Lottermoser, Anorganische Kolloide. 1901; A. Müller, Theorie der Kolloide. 1903.

5) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1891. Bd. 8, S. 279; ferner E. A. Schneider (Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 24 u. 25).

6) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1900. Bd. 32, S. 128.

Elektrolyte (neutrale Salzlösungen usw.) koagulieren die kolloidalen Silberlösungen (auch kolloidales Gold, Platin usw.) und scheiden gewöhnliches Silber als schwarzen Niederschlag aus (Lottermoser). Die optischen Eigenschaften der kolloidalen Lösungen[1]) zeigen, daß hier ein heterogenes System feinster Struktur vorliegt (Bredig).[2])

Die feinen suspendierten Teilchen in den kolloidalen Silberlösungen dürften nur zirka 0,000005 Millimeter betragen; sie sind im gewöhnlichen Mikroskop selbst bei 2500facher linearer Vergrößerung nicht sichtbar (Bredig), jedoch mittels Zsigmondy und Siedentopfs neuer mikroskopischer Methode (Ultramikroskop 1902) wahrnehmbar und meßbar.[3])

Kolloidale Silberlösungen nehmen Chlor oder Brom auf und geben Silberphotochlorid resp. Photobromid (s. d.).

Die drei allotropen Silberformen haben nach Carey Lea ein geringeres spezifisches Gewicht (nämlich 8,5 bis 9,6) als gewöhnliches Silbermetall, dessen spezifisches Gewicht 10,5 ist. — Sie unterscheiden sich auch durch geringere elektrische Leitfähigkeit vom gewöhnlichen Silber (Oberbeck).[4])

E. Petersen[5]) stellte kalorimetrische Versuche über die allotropen Zustände des Silbers an. Er fand, daß Silber mit Kupfer gefällt (Ag_α) nicht nur ein anderes Aussehen unter dem Mikroskope zeigt, als das mittels Eisenvitriol aus Silbernitrat gefällte Silber (Ag_β). Er berechnete für jede Form die Oxydationswärme und berechnet daraus die Energiedifferenz und fand $Ag_\alpha - Ag_\beta = 328$ cal. Es ist also zwischen beiden Zuständen des Silbers eine sehr große Energiedifferenz vorhanden. Ähnlich verhält sich Gold. Auch Berthelot bestätigte, daß die verschiedenen allotropen Zustände des Silbers beim Auflösen verschiedene Wärmetönung geben.[6])

J. C. Blake behandelt die Farben der allotropen Modifikationen des Silbers.[7]) Die sämtlichen beobachteten Farbenerscheinungen an „allotropem" oder „kolloidalem" Silber sucht Blake zu erklären durch die Annahme von vier verschiedenen Silbermodifikationen, von denen jede eine charakteristische Farbe im reflektierten Lichte und eine andere nahezu komplementäre Färbung im durchfallenden Lichte zeigt. Die angenommenen Modifikationen sind die folgenden:

---

1) Suspendierte sehr kleine Teilchen verraten sich dadurch, daß sie Licht polarisieren. Das in kolloidalen Metallösungen durch Reflexion und Diffusion an den kleinsten Metallteilchen polarisierte Licht ist nicht total linear, wie gewöhnlich, sondern total elliptisch polarisiert, weil bei Reflexion von Metall die Polarisation elliptisch ist (Stöckl und Vanino [Zeitschr. f. physik. Chemie. 1899. Bd. 30, S. 104]).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1900. Bd. 32, S. 129.

3) Vergl. A. Müller, Die Theorie der Kolloide. 1903. S. 23.

4) Vergl. Dammers Handb. d. anorgan. Chemie. 1894. II. 2, S. 762.

5) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1891. Bd. 8, S. 616; Eders Jahrb. f. Phot. 1892. Seite 304.

6) Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 44, S. 116.

7) Zeitschr. f. anorgan. Chemie. 1903. S. 243 bis 251.

[redacted]

	Farbe im reflektierten Lichte	Farbe im durchfallenden Lichte
Weißes Silber	Fast weiß	Fast undurchsichtig, selbst in dünnsten Schichten
Blaues Silber	Goldgelb	Blau
Rotes Silber	Indigoblau	Rot
Gelbes Silber	Indigoblau	Gelb

Die Färbung im durchfallenden Lichte sieht man an den kompakten Stoffen und an den kolloidalen Lösungen; die Färbungen im reflektierten Lichte dagegen nur an den Spiegelflächen. Weißes Silber entsteht immer durch Reduktion in stark saurer Lösung. Blaues Silber bildet sich bei der Reduktion neutraler oder alkalischer Silberlösungen in Gegenwart geringer Mengen von Elektrolyten ohne zuviel organische Substanz. Hitze, Druck und Licht verwandeln blaues Silber in die weiße Form. Spiegel von rotem und gelbem Silber auf Glas können hergestellt werden durch Einwirkung von Silbernitrat auf eine ammoniakalische Lösung von Gallussäure; die gelben Spiegel gehen spontan in rotes Silber über; beide Formen verwandeln sich beim Erwärmen in blaues Silber. Gelbe und rote Silberspiegel sind langsam in Wasser löslich. Die Beobachtungen über die verschiedenen Reduktionsmittel sind in einer umfangreichen Tabelle zusammengestellt.[1])

Über goldfarbiges allotropisches Silber stellte Carey Lea[2]) Versuche an und zeigte, daß es sich anders als gewöhnliches Silber verhält. Von Salzsäure wird es bis zu $^1/_8$ in Chlorsilber verwandelt, während der Rest in gewöhnliches Silber übergeht; ähnlich wirken viele andere Säuren. Die Umwandlung des allotropischen Silbers in gewöhnliches wird auch durch Licht, elektrische Entladungen, mechanische Wirkung und Wärme hervorgebracht.[3]) — Vielleicht ist auch in den aus Flüssigkeiten reduzierten Silberspiegeln auf Glas eine allotrope Silbermodifikation enthalten (Lüdtke).

Mitunter entstehen bei photographischen Entwicklungsprozessen auf Bromsilber- und Chlorsilberschichten sog. dichroïtische Schleier, welche sehr verschiedene Farben aufweisen und fein verteiltes Silber sind, welches mit dem kolloidalen Silber in naher Beziehung steht.

In dünnen Schichten auf Glas- oder Quarzplatten niedergeschlagen, läßt Silber das Licht mit bläulicher Farbe durch. Eder und Valenta untersuchten das Absorptionsspektrum derartig dünner, auf nassem Wege hergestellter Silberspiegel und fanden das Maximum der Absorption im Gelb bis Grün und starke Dämpfung des sichtbaren Spektrums, während ultraviolettes Licht fast ungeschwächt durchgeht.[4])

Über den Aufbau photographischer Negative aus metallischem körnigen Silber, ferner über das Vorkommen von kolloi-

1) Physik.-chem. Zentralbl. 1903. Bd. 1, S. 115 und Bd. 2, S. 1050.

2) Sillim, Am. Journ. of Sc. [3]. Bd. 41, S. 179.

3) Eders Jahrb. f. Phot. 1892. S. 304.

4) Denkschriften d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. 1894; Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. 1903. 1, S. 106.

dalem Silber und seinen verwandten allotropen Modifikationen in photographischen Bildern s. unten. — Über die Lichtempfindlichkeit von metallischem Silber s. S. 118.

2. Über Silbersuboxyd oder Silberoxydul.

Für die photographische Chemie ist die Frage der Existenz eines Silberoxyduls (Ag_4O?) von großem Interesse, weil man von diesem ausgehend das Silbersubchlorid darstellen wollte, dessen Anwesenheit in dem durch Lichtwirkung geschwärzten Chlorsilber hypothetisch in der Regel angenommen wird. Wöhler[1]) hatte geglaubt, aus Silbercitrat bei Erhitzen Silberoxydul zu erhalten (1839), welches mit Salzsäure das Silbersubchlorid geben soll; Bibra glaubte das Produkt als Ag_4Cl_3 bezeichnen zu können, während Muthmann[2]) zeigte, daß es sich um kolloidale Silberlösung handle, welche beim Fällen mit Salzsäure nach seiner Ansicht variable Gemenge von Chlorsilber (AgCl) und Silber geben. Auch Pillitz glaubte die Nichtexistenz des Silbersuboxyds bewiesen zu haben.[3])

Dagegen hat Guntz ein Silbersubfluorid (Ag_4Fl_2 oder Ag_2Fl) durch Erhitzen von Silberfluorid (AgFl) hergestellt, welches mit Wasserdämpfen Ag_4O (Silberoxydul) geben soll. Auch scheint ein Silberhydroxydul $[Ag_4(OH)_2]$ beim Behandeln von Silber mit Wasserstoffsuperoxyd zu entstehen (Weltzien),[4]) welches aber mit Salzsäure zu Chlorsilbermetall zerfällt. — Immerhin ist die Existenz des Silberoxyduls in Frage gestellt. Guntz[5]) verteidigt aber dieselbe und stützt die Annahme der Silbersubsalze durch zahlreiche, vom Silberfluorür ausgehende Experimente (über Guntzsches Subchlorid s. u.).

Die Frage nach der Existenz von Silbersuboxydsalzen ist viel erörtert worden. Die bezüglichen Resultate Wöhlers sind bestritten und die Mehrzahl der Chemiker zweifelt an der Existenz solcher Salze. Guntz[6]) hat bereits ein kristallisiertes Silbersubfluorid (Ag_2Fl) beschrieben; von letzterem ausgehend, erhält man leicht andere Salze des Suboxyds. In einem Strom von trockenem Salzsäuregas wird das Silbersubfluorid violett. Die erhaltene Substanz erscheint homogen, läßt aber unter dem Mikroskop noch eine große Menge gelber Punkte erkennen, welche unverändertes Silbersubfluorid sind. Statt des Salzsäuregases kann man auch andere Chloride anwenden; diejenigen des Kohlenstoffs, Siliciums, Phosphors usw. geben sämtlich das entsprechende Fluorid und Silbersubchlorid. Guntz fand in zwei Proben des letzteren 84,08 und 83,35 % Ag, sowie 14,19 und 15,07 % Cl, während die Theorie

1) Vergl. Gmelin, Handb. d. anorgan. Chemie. 6. Aufl. 1875. Bd. III, S. 939.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 20, S. 983.
3) Vergl. Zeitschr. f. analyt. Chemie. Bd. 21, S. 27.
4) Vergl. die Literatur: Dammer, Handb. d. anorgan. Chemie. II, 2. S. 765 u. 766.
5) Compt. rend. Bd. 112, S. 861; Bd. 128, S. 996.
6) Ibid. 1891. Bd. 142, S. 861; Eders Jahrb. f. Phot. 1892. S. 302.

[redacted]

85,88 % Ag und 15,12 % Cl fordert. Das Präparat enthielt also wenig Chlorsilber. Guntz erhielt das Subjodid (Ag_2J) durch Leiten von Jodwasserstoffgas über das Subfluorid, wobei viel Wärme frei wird. Das Subsulfid (Ag_4S) entsteht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Subfluorid, das Suboxyd bildet sich durch Einwirkung von Wasserdampf bei 160 Grad auf Subfluorid.

3. Lichtempfindlichkeit von Schwefelsilber.

Wird ein auf Glas geklebtes Silberblatt mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff bepinselt und zur Hälfte dem Sonnenlichte ausgesetzt, so wird es dunkelbraun, während die beschatteten Stellen blaßgelb bleiben (Bidwell). — Schwefelsilber erhält durch Belichten eine gesteigerte elektrische Leitfähigkeit (Bidwell). — Mercadier und Chaperon stellten 1890 Schwefelsilberzellen her, welche empfindlicher als Selenzellen waren.

Schwefelsilber (Ag_2S) ist nach Lüppo-Cramer[1]) lichtbeständig, insofern es bei seinen Versuchen mit verschiedenen photographischen Entwicklern nicht geeignet war, ein Lichtbild zu geben.

4. Lichtempfindlichkeit von Silberoxyd, Silbernitrat, -phosphat, -sulfat und anderen sauerstoffhaltigen Silbersalzen.

Unter dem Einflusse des Lichtes färbt sich Silberoxyd dunkler (Link),[2]) sowohl im weißen als violetten Lichte (Dulk),[3]) indem es in Sauerstoff und Suboxyd zerfällt; bei Gegenwart von organischen Substanzen mengt sich Metall bei (Hunt,[4]) H. W. Vogel).[5])

Das Silberoxyd (Ag_2O) hat die Tendenz, sich sukzessive beim Belichten nach dem Schema

$$\underset{\text{Silberoxyd}}{2\,Ag_2O} \longrightarrow \underset{\text{Silberoxydul}}{Ag_4O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} \longrightarrow \underset{\text{Silber}}{2\,Ag_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2}$$

zu zersetzen.

Silberoxyd zersetzt sich im Lichte, wobei es unter Sauerstoffverlust schließlich in metallisches Silber übergeht. Dabei scheinen organische Substanzen (Staub u. dergl.) förderlich zu sein, denn in luftleeren geschlossenen Glasröhren ist die Sauerstoffabspaltung im Lichte selbst nach vielen Monaten eine minimale (Lemoine).[6]) — Eine Emulsion von Silberoxyd in Gelatine ist nicht darstellbar, weil Gelatine koaguliert und Kollodium völlig zersetzt wird.[7])

---

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1903. S. 36.
2) Link und Heinrich, Über die Natur des Lichtes. 1808.
3) Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 3, S. 225.
4) Fortschr. d. Physik. 1845. S. 279.
5) Poggend. Annal. d. Physik. Bd. 117, S. 316.
6) Compt. rend. Bd. 93; Phot. Mitt. Bd. 18, S. 249.
7) Lüppo-Cramer (Eders Jahrb. f. Phot. 1904. S. 10).

Silbernitrat ($AgNO_3$) schwärzt sich im Lichte (Suckow);[1] nach Artus[2]) geschieht dies in verschlossenen Gefäßen und beim geschmolzenen, nicht beim kristallisierten Nitrat; nach Hunt,[3]) Weiler,[4]) H. W. Vogel[5]) und Scanlan[6]) erleidet reines Silbernitrat im Lichte keine Veränderung, sondern nur bei Gegenwart organischer Substanzen, dagegen scheidet die reine wässerige Lösung im Lichte Metallflitter aus.

Das Silbernitrat zersetzt sich bei Gegenwart von Wasser im Lichte nach der Reaktionsgleichung

$$\underset{\text{Silbernitrat}}{2\,AgNO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Silber}}{Ag_2} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2\,HNO_3} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O},$$

wobei der abgespaltene Sauerstoff etwa vorhandene oxydable Substanzen oxydiert, z. B. Alkohol zu Aldehyd und Essigsäure u. dergl.; die Zersetzung des Silbernitrats ist jedoch auch nach langer Zeit keine vollständige.

Das Freiwerden von Salpetersäure und Sauerstoff erklärt auch die stark zerstörende Wirkung, die Silbernitrat („Höllenstein“) auf organische Substanzen ausübt.

Es schwärzt sich im Lichte ferner: Silbernitratlösung mit Kreide angerührt (älteste Beobachtung über die Lichtempfindlichkeit der Silbersalze: J. H. Schulze 1727 (s. Bd. I. 3. Aufl. 1905. S. 50), auf Papier (Hellot, Bd. I, S. 55), besonders Blau des Spektrums (Herschel),[7]) Seidenzeug (Fulham 1794, Bd. I, S. 89, Rumford 1798, Bd. I, S. 91), Leder (Davy und Wedgwood 1802, Bd. I, S. 100), Epidermis (Link),[8]) mit Eiweiß (Fischer),[9]) Leim, Gummi usw.).

Die Lösungen des Silbernitrats in Alkohol, Äther, in Aceton[10]) usw. werden im Lichte langsam reduziert.

In ähnlicher Weise sind ammoniakalische Silberlösungen lichtempfindlich.

Eine Lösung von reinem Silbernitrit (salpetrigsaures Silber, $AgNO_2$) in neutraler Silbernitratlösung ist lichtempfindlich: beim Belichten scheidet sich ein feiner Silberspiegel aus (Richards und Heimrod.[11])

---

1) Suckow, Über die chemischen Wirkungen des Lichtes. 1832. S. 40. — Poggend. Annal. d. Physik. Bd. 32, S. 387.
2) Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 12, S. 250.
3) Fortschr. d. Physik. 1845. S. 281.
4) Dinglers polytechn. Journ. Bd. 144, S. 440.
5) Lehrbuch d. Phot. 3. Aufl. 1878.
6) Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 12, S. 250.
7) Hunt, Researches on light. 1. Aufl. 1844; 2. Aufl. 1854.
8) Link und Heinrich, Über die Natur des Lichtes. 1808.
9) Schweigg. Journ. Bd. 9, S. 403.
10) Naumann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1904. Bd. 37, S. 4328.
11) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1902. Bd. 41, S. 310.

Nach Sodeau wird schwefligsaures Silberoxyd selbst in völlig trockener Atmosphäre nach mehreren Tagen im Sonnenlichte geschwärzt; Feuchtigkeit beschleunigt den photographischen Prozeß.[1])

Viele andere Silbersalze schwärzen sich im Lichte, so das kohlensaure,[2]) phosphorsaure, und namentlich die Salze zahlreicher organischer Säuren, z. B. das oxalsaure, weinsaure, zitronensaure, benzoësaure Silberoxyd, welche auch die Entwicklung des Bildes mit Gallussäure und Silbernitrat (Hunt)[3]) oder alkalischem Pyrogallol (Carey Lea)[4]) gestatten. Über die Lichtempfindlichkeit der Silbersalze beim Kopierprozeß s. weiter unten, sowie dieses Werk Bd. IV (Kopierverfahren mit Silbersalzen).

Silberphosphat als lichtempfindliche Substanz für Kopierpapiere gab bereits Fyfe im Jahre 1839 an.[5])

Johann Meyer in Brooklyn studierte die photographischen Eigenschaften des Silberphosphates näher.[6]) Es löst sich in organischen Säuren (Essigsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Bernsteinsäure) und gibt auch mit denselben unter gewissen Bedingungen Emulsionen. Dieselben sind gallertartig, können ohne Zusatz von Gelatine, Albumin usw. auf Papier, Baumwolle, Seide usw. gestrichen werden und geben (ohne Goldbäder) hübsche braune Bilder; sie werden in schwachem Fixiernatron, dem man etwas Natriumbichromat zufügt, fixiert.

Die Verwendung von Silberphosphat zur Herstellung eines Celloidinpapieres ohne Chlorsilber beschrieb E. Valenta.[7])

Beim Belichten von Silberoxalat, -phosphat, -tartrat, -karbonat, -pyrophosphat, -acetat entstehen dunkle Produkte, welche neben metallischem Silber vielleicht Silberoxydulsalze enthalten, weil sie beim Behandeln mit Salzsäure und Herauslösen des beigemengten metallischen Silbers mit Salpetersäure die Carey Leaschen roten Photochloride des Silbers geben.[8])

Knallsilber wird im Lichte schwarz und entwickelt Stickstoff und Kohlensäure (Würtz).[9])

5. Direkte Vereinigung von Chlor und Brom mit metallischem Silber.

Völlig trockenes Chlor wirkt auf Silber fast gar nicht ein. Die Einwirkung von feuchtem Chlorgas wird durch Lichtwirkung be-

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1893. S. 373.
2) Landgrebe, Über das Licht. 1834.; Poggend. Annal. d. Physik. Bd. 117, S. 316.
3) Hunt, Researches on light. 1. Aufl. 1844; 2. Aufl. 1854.
4) Americ. Journ. of Science. Phot. Korr. 1877. S. 205.
5) Eders Handb. d. Phot. Bd. 4, 2. Aufl., S. 19 u. 20; Hunt, Researches on light. 1854 u. Manual of Phot. 1854. S. 120; Hardwich, Manual of phot. Chemistry.
6) Brit. Journ. of Phot. 1899. S. 714 u. 721, 1900. S. 132 u. 134; Phot. Mitt. 1899. Heft 23, S. 381; Eders Jahrb. f. Phot. 1900. S. 536.
7) Eders Jahrb. f. Phot. 1901. S. 130.
8) Carey Lea (Phot. Korresp. 1887. S. 351 u. 373).
9) Zeitschr. f. phys. Chemie. 1896. Bd. 21, S. 148; Eders Jahrb. f. Phot. 1898. S. 377.

schleunigt, doch innerhalb nicht zu weiter Grenzen, sonst überwiegt der umgekehrte Prozeß, nämlich Spaltung des Chlorsilbers in Chlor und Silber: $Ag + Cl \rightleftarrows AgCl$; hierbei wirkt nur blaues, nicht aber rotes Licht förderlich auf die Entstehung von Chlorsilber. Vorher intensiv belichtetes Chlor wirkt kräftiger; auch der Induktionsfunke befördert die Reaktion. Belichtung chlorierten Silbers in indifferentem Gasstrom hat Gewichtsabnahme zur Folge: Es dominiert in diesem Falle der photochemische Spaltungsprozeß (Cordier).[1])

Der Verlauf der Reaktion von Brom und Silber $Ag + Br \rightleftarrows AgBr$ ist anders als beim Chlor. Während das Licht die direkte Vereinigung von Silber und Chlorgas befördert, wird durch Licht bei Bromsilber vorwiegend der Zersetzungsprozeß gesteigert, so daß im allgemeinen im Dunkeln die größeren Zunahmen (an Brom) auftreten. Bei monatelanger Einwirkung von Brom auf Silber sind im diffusen Lichte die Zunahmen auch kleiner als im Dunkeln. Eine Abgabe von Brom beim Belichten von bromierten Silberdrahtnetzen ist im Kohlensäurestrom nicht nachweisbar (Cordier).[2])

Beim Jodsilber scheint die Tendenz, sich im Lichte unter Jodausscheidung zu spalten und im Finstern sich wieder zu vereinigen, am größten von den drei Silberhaloidverbindungen zu sein, weshalb reine Jodsilberemulsion (ohne Silbernitratüberschuß) im Lichte sich unter Jodabspaltung dunkel färbt, aber im Dunkeln bald wieder die Rückbildung von Jodsilber (Addition von Jod) freiwillig erfolgt (s. S. 39).

Fein verteiltes Silber wird leicht von wässerigen Lösungen von Perchloriden angegriffen, z. B. von Eisenchlorid, Kupferchlorid (Fe_2Cl_6, $CuCl_2$), indem sich anfänglich Halbchlorsilber (Ag_2Cl) oder Silberphotochlorid, später Chlorsilber ($AgCl$) bildet. — Perbromide geben Bromsilber, Jodide: Jodsilber. — Wahrscheinlich entstehen bei diesen Reaktionen Zwischenprodukte von Silbersubchlorid, -subbromid und -subjodid, da das photographische Verhalten dieser unvollkommen chlorierten usw. Schichten diese Deutung zuläßt.

6. Veränderung des Chlorsilbers am Lichte. Silbersubchlorid und Silberphotochlorid. — Verschiedene Modifikationen des Chlorsilbers.

Das weiße Chlorsilber ($AgCl$) wird im Lichte dunkel gefärbt, wobei es eine chemische Zersetzung erleidet, welche in der Abspaltung von ein wenig Chlor besteht. Das hierbei entstehende chlorärmere Chlorsilber nennt man Silbersubchlorid, welchen Namen

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1900. S. 253; 1901. S. 21.
2) Ibid. 1902. S. 33.

G. **Wetzlar**[1]) in seinen „Beiträgen zur Geschichte des Silbers" (1828) zuerst gebraucht hatte und in welchem man später die Existenz von **Halbchlorsilber** (Ag_2Cl) annahm. Da diese mehr oder weniger dunkel gefärbte Silberverbindung hauptsächlich beim Zersetzen des weißen Chlorsilbers unter dem Einflusse des Lichtes entsteht und die chemische Konstitution derselben noch strittig ist, so nennt man sie wohl auch Silberphotochlorid (nach Carey Lea), wobei man eine ganze Reihe verwandter Produkte direkter Lichtwirkung auf Chlorsilber versteht und auch die ähnlichen, auf rein chemisch-synthetischem Wege hergestellten bald rötlich, bald lila bis violettschwarz gefärbten chlorarmen Silberchloride versteht. Die Photochloride (resp. Photobromide) des Silbers sind nach Carey Lea Verbindungen nicht stöchiometrischer Art mit dem gewöhnlichen Chlorsilber, wobei das Subchlorid seine Unbeständigkeit verliert, die ganze Masse aber um so beständiger wird (d. h. nach unseren gegenwärtigen Anschauungen: feste Lösungen von Halbchlorsilber [Ag_2Cl] in Chlorsilber).

Wenn auch die Konstitution des Silbersubchlorids oder Silberphotochlorid nicht ganz sichergestellt ist, so kann jedenfalls auf Grund der zahlreichen, während hundert Jahren angestellten Versuche als erwiesen gelten, daß das im Lichte entstandene dunkel gefärbte Silbersubchlorid 1. weniger Chlor enthält als das normale weiße Chlorsilber ($AgCl$), 2. daß es keineswegs als ein bloßes Gemisch von metallischem Silber und reinem Chlorsilber aufzufassen ist, sondern 3. als eine eigene chemische Verbindung, als eine Art Subchlorid anzusehen ist, welches bei sehr starker Belichtung, namentlich bei Gegenwart chlorabsorbierender Substanzen, weiter bis zur Ausscheidung von metallischem Silber gespalten werden kann und auch häufig mit metallischem Silber verunreinigt sein mag. Die Lichtreaktion des Chlorsilbers verläuft also nach dem Schema $2\,AgCl \rightarrow Ag_2Cl + Cl \rightarrow Ag_2 + Cl_2$, ohne daß die völlige Zerspaltung des Chlorsilbers in Silber und Chlor hierbei eintreten würde. Diese Lichtreaktion erfolgt unter Wärmeabsorption, wie bereits auf S. 60 geschildert wurde. Das Verhalten des Silbersubchlorids gegen Salpetersäure, insbesondere aber das Verhalten des belichteten Chlorsilbers gegen photographische Entwickler ist so charakteristisch verschieden von dem Verhalten des metallischen Silbers (sowohl für sich allein, als in inniger Mischung mit Chlorsilber), daß man photographische Prozesse mit Chlorsilber nur dann ungezwungen erklären kann, wenn man das Entstehen eines Silbersubchlorids im belichteten Chlorsilber annimmt.

---

1) Schweigg. Journ. Chem. Pharm. Bd. 52, S. 466 und Bd. 53, S. 94.

7. Verschiedene Modifikationen des Chlorsilbers.

Das Chlorsilber wird in der Regel durch Fällen von Silbernitrat oder anderen Silbersalzen mit Chlorsalzen (Chloriden), z. B. Chlornatrium, hergestellt nach der Formel $AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3$.

Das Chlorsilber existiert aber in mehreren Modifikationen. Stas[1]) unterscheidet vier Zustände: 1. das körnig-schuppige resp. kristallinisch geschmolzene (das sog. „Hornsilber" oder geschmolzene Chlorsilber), 2. das käsig flockige Chlorsilber, welches als gewöhnliches weißes Chlorsilber aus Silberlösungen durch Chloride gefällt wird, 3. das fein verteilte pulverige Chlorsilber, das in sehr stark verdünnten wässerigen Lösungen entsteht, und 4. das gallertartige Chlorsilber. Letzteres dürfte mit dem in neuerer Zeit entdeckten kolloidalen Chlorsilber in nahen Beziehungen stehen (oder damit identisch sein); es entsteht durch Einwirkung von Chlor auf kolloidale Silberlösungen; die kolloidalen Chlorsilberlösungen (und die analogen Brom- oder Jodsilberkolloide) werden durch geringe Mengen von Mineralsäuren oder Salzlösungen (Elektrolyte) als gewöhnliches Chlorsilber gefällt. Bei Gegenwart von Gelatine, Gummi usw. wird das Entstehen kolloidaler Chlorsilberlösungen begünstigt,[2]) sie gehen aber schon freiwillig beim andauernden Erwärmen der Flüssigkeiten in gewöhnliches Chlorsilber über.

Kolloidales Chlorsilber entsteht beim Vermischen von kolloidaler Silberlösung mit Chlorwasser, jedoch wird bei Gegenwart von Salzsäure oder anderen Elektrolyten gewöhnliches Chlorsilber flockig ausgefällt (Günther).

Das Auftreten der verschiedenen Modifikationen des Chlorsilbers kann man auch in den Chlorsilbergelatineemulsionen beobachten, wie aus den Arbeiten von Eder und Pizzighelli[3]) (1881) hervorgeht. Beim Mischen von Silbernitrat- und Chlornatriumlösung in dicker, ziemlich kühler Gelatinelösung entsteht anfangs eine klare Flüssigkeit (Lösung von kolloidalem Chlorsilber), welche beim langen Stehen, schneller beim Erwärmen opalisierend und im durchfallenden Lichte orangerot erscheint; beim längeren Erwärmen wird die Farbe im durchfallenden Lichte violett bis blaugrau, gleichzeitig steigt die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers beim photographischen Entwicklungsprozesse mit Ammoniumferrocitrat usw. (Eder); Zusatz von ein wenig Ammoniak oder Karbonat beschleunigt diesen Prozeß.

---

1) Compt. rend. Bd. 73, S. 998; Chem. Zentralbl. 1871. S. 710.
2) v. Heyden (Eders Jahrb. f. Phot. 1900. S. 537).
3) S. Bd. III. 5. Aufl. dieses Werkes.

Das körnige, schuppige Chlorsilber ist bei gewöhnlicher Temperatur fast ganz unlöslich in Wasser; die Löslichkeit nimmt mit der Temperatur zu und wird beim Sieden verhältnismäßig beträchtlich. Das käsig-flockige Chlorsilber, welches beim Fällen einer kalten, verdünnten Silberlösung entsteht, hat eine etwas größere (aber immer noch äußerst geringe) Löslichkeit in reinem Wasser, es verändert seine Löslichkeit beim Stehen, oder wenn man es durch Schütteln mit Wasser pulverig macht. Die Lösung des flockigen oder pulverigen Chlorsilbers in reinem oder mit Salpetersäure angesäuertem Wasser wird sowohl durch Silberlösung als auch durch Chlornatrium gefällt. Die mit dem Chlorsilber gleichzeitig entstehenden Salze haben auf die Löslichkeit keinen Einfluß. Gegenwart von Salpetersäure vermehrt die Löslichkeit des käsigen Chlorsilbers nicht, die des pulverigen nimmt mit der Salpetersäuremenge zu.[1])

Chlorsilber und Silberoxyd sind sowohl in Ammoniak als Ammoniumkarbonat, sowie in Methyl- und Äthylamin auflöslich; nach Euler ist wahrscheinlich die Löslichkeit proportional der Konzentration des Lösungsmittels, jedoch spielen die vier Modifikationen des Chlorsilbers hierbei eine Rolle.[2])

Auch in Natriumthiosulfat-, in Natriumsulfit-, in Cyankalium-, Schwefelcyanammoniumlösung, ferner in Thiokarbamid, Thiosinamin ist Chlorsilber leicht löslich,[3]) weshalb man diese Salzlösungen zum Trennen metallischen Silbers von Chlorsilber (Fixieren von Photographien) benutzt. Das Chlorsilber ist auch in konzentrierten Lösungen von Chlornatrium, Chlormagnesium und anderen Chlorsalzen löslich.

C. Schierholz untersuchte die Löslichkeit der Silberhaloide in Chlornatrium-, Bromkaliumlösung usw. Bei diesen Arbeiten fand derselbe mehrere Ergebnisse, welche für die Photographie verwertbar sind. — Chlorsilber geht beim Kochen mit verdünnter Bromkaliumlösung langsam in Bromsilber über, dagegen rasch beim Kochen mit konzentrierter Bromkaliumlösung und Verdünnen mit Wasser. — Chlorsilber löst sich in konzentrierter Chlorkaliumlösung etwas auf, mehr in Chlornatrium- und noch mehr in Chlorammoniumlösung; konzentrierte Lösungen (bei 15° C.) von Chlorammonium nehmen ungefähr die gleiche Menge Chlorsilber des letzteren auf; bei einer Verdünnung der Chlorammoniumlösung 1 : 10 bis 1 : 20 ist das Lösungsvermögen für Chlorsilber ganz minimal. Bei höherer Temperatur steigt die Löslichkeit des Chlorsilbers in diesen Salzlösungen sehr. — Bromsilber löst sich etwas in Chlornatriumlösung, aber viel reichlicher in konzentrierter Bromkaliumlösung. Chlorsilber wird von Bromkaliumlösung in Bromsilber umgewandelt und reichlich gelöst. Beim Verdünnen mit Wasser fällt Bromsilber aus. Jodsilber ist in konzentrierten Chloralkalilösungen nur sehr wenig löslich, dagegen leicht in Jodkaliumlösung.[4])

Löst man Bromsilber, Chlorsilber und Jodsilber in überschüssigem Bromkalium, Chlorkalium oder Jodkalium, so entstehen lösliche Alkalidoppelverbindungen (gelöste Komplexsalze), welche nach dem Verdünnen mit Wasser die Silberhaloidsalze ausfallen lassen. Derartige Silberhaloidemulsionen versuchten Abegg und Hellwig[5]) und ließen

1) Stas (Compt. rend. Bd. 73, S. 998; Chem. Zentralbl. 1871. S. 710).

2) Ber. d. chem. Ges. 1903. Bd. 36, S. 2878; Physik.-chem. Zentralbl. Bd. 1, S. 18.

3) S. die Löslichkeitsbestimmungen von E. Valenta (Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. 1894. Bd. 103, IIb, S. 191; auch abgedruckt in Eders Rezepten und Tabellen. 6. Aufl. 1905. S. 186).

4) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. 1892. Bd. 101, S. 4.

5) Lüppo-Cramer (Eders Jahrb. f. Phot. 1905. S. 63).

ihre Anwendung in der Photographie patentieren; sie gaben aber die Patente wieder auf, da sie keine praktisch-photographischen Vorteile besitzen.

Carey Lea folgert aus einer Reihe von Beobachtungen, nach welchen Chlorsilber sehr hartnäckig Eisenchlorid, Kobaltchlorid, Quecksilberchlorid usw. festhält, daß das Chlorsilber mit anderen Chloriden chemische Verbindungen eingehe, welche auch das photographische Verhalten beeinflussen.[1])

8. Photochemische Zersetzung des Chlorsilbers und Eigenschaften des hierbei entstehenden Silbersubchlorids (Photochlorid des Silbers).

Das Chlorsilber verliert sowohl in lufttrockenem Zustande, als unter Wasser bei der Schwärzung am Lichte allmählich Chlor und geht beim hauptsächlichen Verlauf dieses Schwärzungsprozesses nach der Gleichung $2\,AgCl = Ag_2Cl + Cl$ in das hypothetische Silbersubchlorid (Ag_2Cl), später unter gewissen Bedingungen partiell sogar in metallisches Silber über.

Bei Gegenwart von Silbernitrat oder anderen Chlor absorbierenden Substanzen wird die Schwärzung des Chlorsilbers im Lichte beschleunigt (chemische Sensibilisatoren), durch Zusatz von gewissen Farbstoffen die Lichtempfindlichkeit für farbiges Licht erhöht (s. Farbensensibilisatoren, vergl. weiter unten). (Über Einfluß der Feuchtigkeit s. S. 127.)

Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber bei Gegenwart von Silbernitrat schwärzen sich im Lichte durchgreifender als in reinem Zustande oder unter Wasser. Bei Gegenwart von Silbernitrat wird das beim Belichten abgespaltene Chlor, Brom oder Jod vom Silbernitrat sofort gebunden. Dabei gehen folgende chemische Prozesse vor sich

$$\text{I.}\quad 4\,AgCl = 2\,Ag_2Cl + Cl_2$$

$$\text{II.}\quad Cl_2 + 2\,AgNO_3 + H_2O = 2\,AgCl + 2\,HNO_3 + O.$$

Es erscheint möglich, daß der hierbei frei werdende Sauerstoff weitere Oxydationen herbeiführt, z. B. können Chlorate, Bromate oder Jodate des Silbers entstehen, wie H. W. Vogel, Abney, Reißig[2]) annehmen.

Durch Kaliumnitrit (salpetrigsaures Kali, KNO_2) oder ähnliche Nitrite wird die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers (sowohl in

1) S. die sehr ausführliche Abhandlung Leas in Phot. Korresp. **1887. S. 505**, aus Americ. Journ. of Science. Nov. 1887. Bd. 34.

2) S. Bd. II dieses Handbuches, S. 34.

feuchtem als lufttrockenem Zustande) befördert, wobei die Zersetzungsgleichung hauptsächlich nach der primären Reaktion

$$4\,AgCl + KNO_2 + H_2O = 2\,Ag_2Cl + 2\,HCl + KNO_3$$

verläuft, d. h. es entsteht Silbersubchlorid (später metallisches Silber), Salzsäure und Kaliumnitrat (salpetersaures Kali, KNO_3), und die entstandene Salzsäure sekundär vom überschüssigen Nitrit gebunden wird.

Ähnlich verlaufen die Lichtreaktionen von Gemengen von Chlorsilber (resp. Bromsilber usw.) mit Sulfiten, Zinnchlorür usw. Jedoch dürfte der Reaktionsverlauf bei allen diesen photochemischen Prozessen schwerlich ganz diesem einfachen Schema entsprechen, da ja sogar die Belichtung von Chlorsilber unter reinem Wasser eine kompliziertere Reaktion vorstellt (s. unten).

Chlorsilber färbt sich im Lichte dunkel (Scheele 1777, Davy und Wedgwood), und zwar nicht schwarz, sondern bräunlichviolett (H. W. Vogel).[1] Diese Veränderung geht vor sich: in der Hitze, der Kälte, bei — 18° R. in trockenem oder feuchtem (Fischer 1814),[2] oder geschmolzenem Zustande (Fischer, Proust), jedoch befördert Feuchtigkeit den Prozeß (Link,[3] Fischer).[2]

Es genügen schon geringe Mengen von hygroskopischer Feuchtigkeit, um das Chlorsilber lichtempfindlich zu machen. Erhitzt man Chlorsilber auf 220° C., so geht es in eine lichtunempfindliche Modifikation über (Acworth);[4] nach Carey Leas Ansicht ist die Ursache dieser Veränderung die Vertreibung aller Feuchtigkeit aus dem Chlorsilber; Chlorsilber hält hartnäckig Feuchtigkeit fest, welche in heißer Luft nicht weggeht, sondern erst beim Schmelzen.[5] Carey Lea hält ebenso wie Abney vollkommen trockenes und reines in luftleeren Glasröhren belichtetes Chlorsilber für unempfindlich gegen Licht; Feuchtigkeit oder an deren Stelle eine andere Substanz, welche fähig ist, Chlor aufzunehmen, veranlasse die Zersetzung im Lichte, Sauerstoff sei hierzu nicht notwendig.[6]

Reines völlig trockenes Chlorsilber (s. S. 127) im luftleeren Raume ist auch nach Baker[7] unempfindlich gegen Licht. Unter

1) Poggend. Annal. d. Physik. Bd. 119, S. 497.

2) Fischer, Über die Wirkung des Lichtes auf Hornsilber. 1814.

3) Link und Heinrich, Über die Natur des Lichtes. 1808.

4) Eders Jahrb. f. Phot. 1890. S. 220.

5) Ibid. 1894. S. 371; Phot. Archiv 1893. S. 22, aus Americ. Journ. of Science.

6) Nach Carey Lea schwärzt sich das Chlorsilber auch bei Abwesenheit von Sauerstoff und Feuchtigkeit unter Naphta (Eders Jahrb. f. Phot. 1891. S. 417; Phot. Archiv 1893. S. 22). [Vergl. S. 218.]

7) Chemical News. 1891. Bd. 63, S. 244. — Senebier (1782) gab an, daß Chlorsilber in trockener Luft und in der Torricellischen Leere sich am Lichte schwärze (s. Eders Geschichte der Photographie. 1905. Bd. I dieses Handbuches); er hatte jedoch wohl keine genügende Trocknung erzielt.

anderen Flüssigkeiten als Wasser schwärzt sich Chlorsilber nur, wenn sie Chlor binden können, so z. B. unter Benzol; ist dies nicht möglich, so bleibt, wie z. B. unter Tetrachlormethan, die Schwärzung aus. Bei Chlorsilber befördert nicht nur flüssiges Wasser, sondern eine kleine Spur von Feuchtigkeit in der Atmosphäre, welche mit dem Chlorsilber in Berührung ist, in hohem Grade die Lichtempfindlichkeit. Es erfolgt die Färbung (wenn auch mitunter merklich verlangsamt) unter Alkohol (Link),[1] Äther, Nußöl (Fischer),[2] Salpetersäure, Salzsäure, Alkalichloriden (Wetzlar),[3] Essigsäure, verdünnter Schwefelsäure (H. W. Vogel);[4] die Färbung wird verhindert durch Quecksilberchlorid,[4] Quecksilberchlorür (H. Rose), Merkurinitrat (Fields), starkes Chlorwasser, Perchloride, Ferrisulfat (Link,[1] Fischer)[2] oder rauchende Schwefelsäure, sehr verzögert durch konzentrierte Schwefelsäure, rauchende Salpetersäure ($d = 1,40$) und Ferrisulfatlösung (H. W. Vogel);[4] das Licht wirkt langsamer bei 80 Grad auf Chlorsilber, welches mit Salzsäure aus Silbernitratlösung gefällt ist und sich unter dieser Flüssigkeit befindet, als bei gewöhnlicher Temperatur (Pohl).[5]

Die Zersetzung des Chlorsilbers im Lichte ist eine Dissoziationserscheinung (Morren,[6] Schultz-Sellack).[7] Die Schwärzung des Chlorsilbers im Lichte ist ein umkehrbarer photochemischer Prozeß nach dem Schema $2 AgCl \rightleftarrows Ag_2Cl + Cl$, wobei sich Halbchlorsilber und Chlor bildet (Luther). Es spaltet sich Chlor ab, welches entweder gasförmig entweicht, oder sich in der vorhandenen Flüssigkeit löst (Heinrich,[1] Fischer,[2] Wetzlar,[3] Wittstein,[8] Hunt,[9] H. W. Vogel[10]) und andere) und bei Gegenwart von Wasser allmählich in Salzsäure übergeht. In letzterem Falle entwickelt sich Sauerstoff und ein Teil desselben erwies sich nach Hodgkinson als Ozon (?), nach Sonstadt[11]) soll Wasserstoffsuperoxyd sich bilden. Stets wird bei Gegenwart von Chlorsilber und wenig Wasser in der Lösung Chlor

1) Link und Heinrich, Über die Natur des Lichtes. 1808.
2) Fischer, Über die Wirkung des Lichtes auf Hornsilber. 1814.
3) Landgrebe, Über das Licht. 1834.
4) Poggend. Annal. d. Physik. Bd. 119, S. 497. — Die Hemmung der Schwärzung von frisch gefälltem und gewaschenem Chlorsilber unter schwacher Quecksilberchloridlösung eignet sich gut als Vorlesungsversuch.
5) Jahresber. d. Chemie. 1851. S. 369.
6) Ibid. 1867. S. 110.
7) Poggend. Annal. d. Physik. Bd. 143, S. 439.
8) Buchner. Repert. d. Pharm. Bd. 63, S. 220.
9) Hunt, Researches on light. 1. Aufl. 1844, 2. Aufl. 1854.
10) Poggend. Annal. d. Physik. Bd. 119, S. 407.
11) Eders Jahrb. f. Phot. 1898. S. 466.

neben Salzsäure (nach dem Belichten) gefunden, bei Zusatz größerer Mengen von Wasser nur Salzsäure und kein Chlor (Richardson). Vielleicht bilden sich auch Oxyde des Chlors, wie unterchlorige Säure (Meldola).[1]) Beim Belichten bis zur durchgreifenden Schwärzung erleidet das trockene Chlorsilber einen Gewichtsverlust und zwar nach Fischer (a. a. O.) von 0,2 Prozent, nach A. Vogel [2]) von 0,12 Prozent, nach Tommasi[3]) binnen vierwöchentlicher Belichtung 0,62 Prozent Chlor.

Hitchcock [4]) belichtete dünne Schichten von Chlorsilber sehr lange Zeit (mehrere Monate) und beobachtete Gewichtsverluste von 6 Prozent bis zu 9 Prozent. Die Zersetzung vollzieht sich aber nur in äußerst dünner Schicht und feinster Verteilung des Chlorsilbers bis zu diesem Grade und erreicht nicht die Hälfte des gebundenen Chlors, so daß man nicht zum reinen Halbchlorsilber (Ag_2Cl) kommt.

Die Abspaltung von Chlor aus frisch gefälltem, abfiltriertem, aber noch feuchtem Chlorsilber durch elektrisches Licht kann als Vorlesungsversuch demonstriert werden, wenn man dasselbe in ein schmales Glasgefäß bringt und Jodkaliumstärkepapier über dem Chlorsilber in die Röhre einführt und sie dann verschließt. Schon nach 10 Minuten kann man die Blaufärbung von Jodstärkekleisterpapier beobachten. — Unter Wasser befindliches (gutgewaschenes) Chlorsilber gibt nach 10 Minuten langem Aussetzen an elektrisches Bogenlicht soviel Chlor an das Wasser ab, daß dieses nach dem Filtrieren sich mit Silbernitrat deutlich trübt.

Die Tatsache, daß sich immer nur relativ kleine Mengen von Halbchlorsilber (Ag_2Cl) beim Belichten von weißem Chlorsilber bilden, erklärt Guntz dadurch, daß das Ag_2Cl auch lichtempfindlich ist und allmählich zu metallischem Silber reduziert wird, wonach die obenliegende sehr dünne Silberschicht das darunter liegende Chlorsilber vor weiterer Wirkung des Lichtes schützt.[5])

Chlorsilber wird selbst in dünnen Schichten nur sehr schwierig durchgreifend zersetzt. Selbst Schichten von 0,02 mm werden im stärksten Sonnenlichte nur oberflächlich (bis zur Tiefe von 0,001 mm der Chlorsilberschicht) dunkel gefärbt, weil das oberflächlich gebildete dunkle Silbersubchlorid (s. o.) außerordentlich undurchlässig für das Licht ist (Guntz);[6]) dabei wird das anfänglich violette Silbersubchlorid bei fortschreitender Belichtung grau gefärbt, was nach Guntz daher rührt, daß das Halbchlorsilber durch das Licht in Silber und Chlor zersetzt wird; verdünnte Salpetersäure zieht dann Silber aus, während Silberchlorid durch Salpetersäure nicht zersetzt wird. Diese Eigenschaft erklärt die abweichenden Resultate der Autoren beim Studium der Einwirkung des Lichtes auf Chlorsilber. Bei längerer Belichtung liegen stets Ge-

1) Meldola, The chemistry of Photographie. 1891. S. 54.
2) Phot. Mitt. 1864. Bd. 1, S. 121.
3) Revue des Scienses de Phot. 1905. S. 131.
4) Eders Jahrb. f. Phot. 1892. S. 301; 1893. S. 85; 1900. S. 535.
5) Guntz (Compt. rend. 1891. Bd. 113, S. 72).
6) Guntz fällte Chlorsilber aus sehr verdünnten Silberlösungen und ließ es auf einer horizontalen Glasplatte absetzen, wusch und trocknete (Phot. Wochenbl. 1905. S. 93).

mische (Schichten) von metallischem Silber, Halbchlorsilber und unverändertem Chlorsilber vor (Guntz).[1] Vielleicht bilden sich auch Silbersubchloride, welche als Zwischenprodukte von Ag_2Cl und $AgCl$ aufzufassen wären.

Nach V. Meyer zersetzt sich Chlorsilber nicht in der Weißglut trotz Bestrahlung mit intensivem Licht. Metallisches, durch Salpetersäure ausziehbares Silber mengt sich dem Silbersubchlorid beim Belichten und bei gewöhnlicher Temperatur bei: nach sehr langer Belichtung des Chlorsilbers (Fischer),[2] bei Gegenwart von Silbernitrat, welches für sich selbst Metall ausscheidet, durch sekundäre Wirkung von Alkalichlorid auf Subchlorid (Spaltung in Chlorid und Metall, H. W. Vogel), bei Gegenwart organischer Substanzen und verschiedenen Reduktionsmitteln.

Über die Einwirkung von Sonnenstrahlen auf Chlorsilber in Gegenwart von Wasserstoff berichtet Jouniaux.[3] Wird Chlorsilber in einem geschlossenen Rohre in einer Wasserstoffatmosphäre dem Lichte ausgesetzt, so erfolgt eine Abscheidung von metallischem Silber und Bildung von Salzsäure: $2AgCl + H_2 \longrightarrow Ag_2 + 2HCl$. Die Reaktion verläuft nur nach einer Richtung, indem metallisches Silber mit Salzsäure im Lichte nicht reagiert. Chlorsilber wird durch Wasserstoff im Dunkeln erst bei 250° merklich reduziert; das System ist also bei gewöhnlicher Temperatur in einem durch Licht zerstörbaren Gleichgewichtszustand.

Nach Tommasi erleidet Chlorsilber unter Wasser bei häufigem Umschütteln im Sonnenlichte einen Gewichtsverlust von 2,27 % an Chlor, Bromsilber unter gleichen Umständen 2,3 % an Brom.[4] Das violette Reaktionsprodukt ist um mehrere Prozente ärmer an Chlor, als das weiße Chlorid (Tommasi,[5] Spiller),[6] und entspricht selbst nach $1\frac{1}{2}$jähriger Lichtwirkung erst der Formel Ag_3Cl_2 (Riche)[7] und darf nicht als reines Halbchlorsilber betrachtet werden, obschon man es gewöhnlich Ag_2Cl schreibt; es enthält als wesentlichen Bestandteil Silbersubchlorid, wie schon Fischer 1814,[2] dann Wetzlar,[8] H. W. Vogel,[9] Carey Lea[10] zeigten, weil Salpetersäure die Schwärzung des Chlorsilbers nicht beseitigt.

Chlorsilber unter Wasser erleidet nach fünftägiger Besonnung trotz starker Schwärzung nur eine mäßige Chlorabspaltung, welche

1) Phot. Wochenbl. 1905. S. 101.
2) Fischer, Über die Wirkung des Lichtes auf Hornsilber. 1814.
3) Compt. rend. 1901. Bd. 132, S. 1558; Zeitschr. f. Physik u. Chemie. 1903. Bd. 45, S. 706; Eders Jahrb. f. Phot. 1903. S. 411.
4) Phot. Mitt. 1882. S. 219.
5) Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 12, S. 136.
6) Philosoph. Magazin. Bd. 19, S. 186.
7) Chem. Zentralbl 1879. S. 367.
8) Landgrebe, Über das Licht. 1834.
9) Poggend. Annal. d. Physik. Bd. 119, S. 497.
10) Sill. Amer. Journ. (3) 15, S. 189; Phot. Mitt. Bd. 15, S. 51.

[redacted]

der Reduktion von 1 % des Chlorsilbers zu Silbersubchlorid (Ag_2Cl) entspricht (Carey Lea).

Wenn man Chlorsilber unter Wasser dem Lichte aussetzt, entsteht (nach Sonstadt) Silbersubchlorid, Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd. E. Sonstadt[1]) nimmt an, daß zunächst die Reaktion erfolgt:

$$6\,AgCl + 4\,H_2O = 2\,Ag_2Cl + 2\,Ag + 4\,HCl + 2\,H_2O_2.$$

Das Silber soll Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung zersetzen, und der dabei entbundene Wasserstoff soll Wasserstoffsuperoxyd zerstören, so daß das Gesamtresultat der Umsetzungen ist:

$$6\,AgCl + 4\,H_2O = 2\,Ag_2Cl + 2\,AgCl + 2\,HCl + 2\,H_2O + H_2O_2.$$

Es wird nicht angegeben, auf welchem Wege Sonstadt das Wasserstoffsuperoxyd nachgewiesen hat. Wurde Silberchlorid, welches so weit als möglich getrocknet war, aber noch immer etwas Wasser enthielt, in zugeschmolzenen Röhren dem Sonnenlichte ausgesetzt, so wurde es an der Oberseite dunkel mit Ausnahme einzelner heller Flecken, an denen sich wahrscheinlich vollkommen trockenes Chlorsilber befand. Brachte man die Röhren ins Dunkle, wurde das Chlorsilber wieder weiß. Sonstadt nimmt an, daß dabei die Umkehrung der ersten Reaktion erfolgte. Wenn man aber das Chlorsilber zusammen mit Chlorcalcium und Ätznatron, ohne daß es indessen diese Reagentien berührte, in zugeschmolzenen Röhren exponierte, wurde es wieder schwarz. Es trat aber im Dunkeln kein Ausbleichen der geschwärzten Stellen ein. Sonstadt führt das darauf zurück, daß die Rückbildung von Silberchlorid aus Silbersubchlorid dadurch verhindert wurde, daß die Salzsäure und das Wasserstoffsuperoxyd von Chlorcalcium und Ätznatron absorbiert wurden.

Chlorsilber entwickelt beim andauernden Belichten unter verdünnter wässeriger Salzsäure gleichfalls Chlor (Richardson).[2])

Bringen wir Chlorsilber in Chlorkaliumlösung (oder Bromsilber in Bromkaliumlösung), so geht das bei der Belichtung abgespaltene Chlor (resp. Brom) in die Lösung und hat dabei den osmotischen Druck[3]) des bereits gelösten Chlors (resp. Broms) zu überwinden, der Zersetzung des Chlorsilbers (Bromsilbers) ebenso entgegenwirkt, wie der Chlor- oder Bromdampf der Zersetzung des trockenen Silbersalzes hinderlich ist (Luggin).[4]) So erklärt sich die Erscheinung, daß größere Mengen von Chloriden oder Bromiden Verzögerer bei den photographischen Prozessen mit Silberhaloidverbindungen sind.

Luggin[5]) vermutet, daß sich beim Zersetzen von Chlorsilber (Bromsilber) durch eine Art Dissoziation Chlorionen (im allgemeinen Halogenionen) bilden, welche

---

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1898. S. 466.

2) Ibid. 1892. S. 302.

3) Bekanntlich übt jede Substanz im Zustande der Lösung osmotische Druckkräfte aus, die durch die Konzentration bestimmt sind, und die aus der Konzentration der Lösung in analoger Weise zu berechnen sind, wie der Druck eines Dampfes aus der Konzentration des Dampfes berechnet wird.

4) Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 23, S. 576; Eders Jahrb. f. Phot. 1898. S. 165.

5) Eders Jahrb. f. Phot. 1898. S. 171.

einen osmotischen Druck ausüben und hierbei die tieferen Ursachen der photographischen Phänomene der Verzögerung bei Anwesenheit überschüssiger löslicher Chlor- resp. Bromsalze sind; später fanden diese Anschauungen in verschiedener Richtung Anhänger.

Wird Chlorsilber in Chlorwasser dem Sonnenlichte ausgesetzt, so bleibt es weiß, so lange genug freies Chlor vorhanden ist; nachdem dieses zufolge der photochemischen Zersetzung des Chlorwassers (s. d.) teilweise in Salzsäure übergegangen (s. S. 209), beginnt die Schwärzung, die jedoch in einem dunklen Orte wieder verschwindet (Rückbildung von Chlorsilber aus Chlor und Subchlorid), um in der Sonne wieder dunkel zu werden (Morren);[1] Chlorsilber, in eine Glasröhre eingeschmolzen, wird im Sonnenlichte violett (Dissoziation von Chlor), in der Dunkelheit nimmt es das abgeschiedene Chlor wieder auf und wird weiß (Tommasi,[2] Richardson,[3] Luther).[4]

Guntz[5]) zeigte, daß bei einer bestimmten und konstanten Belichtung ein Druck des Chlors existiert, der jede Zersetzung des Chlorsilbers durch das Licht verhindert, was z. B. in einem analogen, in der anorganischen Chemie bekannten Falle, nämlich dem festen Dissoziationsdruck des Tetrachlorplatins unter der Wirkung der Wärme entspricht. Zu diesem Zwecke hatte Guntz eine Reihe von Glasröhren hergestellt, die ganz reines, trockenes, weißes Chlorsilber enthielten, das im Dunkeln bei 100° bereitet und getrocknet war. Sie wurden dann mit trockenem Chlorgas unter verschiedenem Druck angefüllt. Die Reihe von Röhren enthielt das Chlor unter folgenden Druckwerten in Millimetern ausgedrückt: 0, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750 und sämtliche 18 Röhren wurden dem zerstreuten Lichte des Laboratoriums ausgesetzt. Rasch schwärzten sich die Röhren, worin wenig Chlor vorhanden war, und die Färbung verringerte sich in dem Maße, in dem der Druck höher war. Es existieren in der aufsteigenden Reihe der Röhren immer zwei, von denen eine leicht gefärbt ist, während in der folgenden das Chlorsilber völlig weiß geblieben ist. Diese Grenze fand sich an einem wenig hellen Tage bei 250 mm.

In der Röhre, die das Chlor unter einem Druck von 250 mm enthielt, hatte sich das Chlorsilber geschwärzt, während es in der Röhre von 300 mm Druck unverändert geblieben war. Diese Grenze veränderte sich nicht trotz einer Belichtung von mehr als 2 Stunden. Dieser Grenzwert ist täglich veränderlich, je nach der Intensität des Lichtes, bleibt aber genau konstant, wenn die Helligkeit konstant bleibt. Wenn man die ganze Reihe der Röhren ins Dunkle bringt, so findet man, daß sie alle wieder ausbleichen, selbst die, in die gar kein Chlor eingefüllt worden war. Es wird eben der Zersetzungsprozeß rückläufig und es bildet sich wieder weißes Chlorsilber.

Wenn man dieselbe Reihe von Röhren dem intensiven Sonnenlichte aussetzt, so beobachtet man, daß alle Röhren sich färben infolge der Bildung von Silbersubchlorid,

---

1) Jahresber. d. Chemie. 1867. S. 110. — Abel konstruierte ein Aktinometer auf Grund dieser Beobachtung (Eders Jahrb. f. Phot. 1895. S. 611).

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879. S. 156.

3) Chem. News. Bd. 63, S. 244.

4) Zeitschr. f. physik. Chemie.

5) Phot. Wochenbl. 1905. S. 102.

[redacted]

selbst die, die das Chlor unter atmosphärischem Druck (750 mm) enthält. Nur ist in dieser Röhre die Färbung schwach und wenn man sie an einen schwach erleuchteten Ort bringt, so bleicht sie rasch aus.

Es ist eine bemerkenswerte Tatsache, daß die Spannung des durch die Einwirkung des Lichtes freiwerdenden Chlors den Druck von 760 mm übersteigt.

Man kann sich fragen, warum man keine feste Grenze für den Druck des entwickelten Chlors findet in einer mit Chlorsilber gefüllten und dem Sonnenlichte ausgesetzten Röhre.

Das kommt daher, daß, wie oben erwähnt wurde, die Dicke der zersetzten Schicht an der Oberfläche des Chlorsilbers außerordentlich gering ist, und da das Chlor in ein erhebliches Volum diffundieren kann, so wird die ganze Substanz, die fähig ist, zersetzt zu werden, bereits zersetzt sein, bevor diese Grenze erreicht ist, und in diesem Falle ist kein Dissoziationsdruck vorhanden. Man würde den wahren Grenzwert erhalten, denselben wie in obigen Versuchen, wenn man praktisch eine sehr dünne Schicht Chlorsilber in einem Raume exponieren könnte, der klein genug ist, daß das entwickelte Chlor einen Druck von 760 mm erzeugen könnte. In diesem Falle würde, wenn das Licht nicht zu intensiv wäre, ein Moment eintreten, wo das Chlor von der Spannung *h* der zersetzenden Wirkung des Lichtes das Gleichgewicht hielte. In diesem Augenblicke würde eine neue Menge des Chlorsilbers nicht mehr zersetzt werden, weil Gleichgewicht herrscht und man sich, abgesehen von dem bereits gebildeten Silberchlorür, in dem Falle befände, den wir studiert haben, wo das weiße Chlorsilber in einer Atmosphäre von Chlor von der Spannung *h* nicht zersetzt wird. Diese Spannung *h* ist eine Funktion der Temperatur (Guntz).

Luther zeigte, daß auch unter Chlorlösung (resp. Chlorwasser) das Chlorsilber im Lichte sich schwärzt, wenn die Konzentration des Halogens gering genug gegenüber der in Betracht kommenden Lichtstärke ist.

R. Luther[1]) faßte die Schwärzung von Chlor- und Bromsilber im Lichte als umkehrbaren photochemischen Prozeß ($2\,AgCl \rightleftarrows Ag_2Cl + Cl$) auf, und konstatierte zunächst, welche Konzentration der Halogene, es wären das in diesem Falle Lösungen von Chlor und Brom in Salzsäure resp. Bromwasserstoff, bei einer bestimmten Lichtstärke gerade die Schwärzung aufhob, oder mit andern Worten, es wurde das Gleichgewicht aufgesucht zwischen dem Bestreben des Lichtes, Chlor abzuspalten und dem Bestreben des Chlors, das geschwärzte Haloid wieder in das helle umzuwandeln.

Luther stellte folgende Versuche an:[2]) Er belichtete Glasstreifen, die mit gelatinefreien Silberhaloiden (bei Überschuß von Haloid gefällt) bedeckt sind, unter einem Skalenphotometer und brachte sie dann in eine Reihe von Lösungen von abgestuften Oxydationspotentialen bei Gegenwart der betreffenden Halogene; er beobachtete, daß die Lösung oberhalb eines bestimmten Oxydationspotentials das gesamte sichtbare und latente Bild zerstört, unterhalb eines bestimmten Potentials dagegen beide Bilder unbeeinflußt läßt. Es geht daraus mit größter Wahrscheinlichkeit hervor, daß das latente und sichtbare Bild aus demselben Stoff bestehen. Derart abgestufte Oxydationsmittel stellt man sich durch Versetzen von Chromat-Chromoxydlösungen mit verschiedenen Mengen Säure her.

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1899. Bd. 30, S. 628.

2) Phot. Korr. 1899. S. 584; Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 30, S. 628.

Beim Chlorsilber wurde das sichtbare und latente Bild zerstört, d. h. in AgCl verwandelt durch eine Lösung von

$$\frac{1}{10} K_2CrO_4 + \frac{1}{20} \frac{Cr_2(SO_4)_3}{2} + \frac{1}{4} HCl + \frac{1}{4} KCl$$

im Liter mit dem Oxydationspotential von ca. 1,5 Volt, dagegen intakt gelassen durch eine schwächere Lösung mit dem Oxydationspotential von ca. 1,4 Volt.

Beim Bromsilber bleicht eben noch eine Lösung, die zusammengesetzt ist aus:

$$\frac{1}{10} K_2CrO_4 + \frac{1}{20} \frac{Cr_2(SO_4)_3}{2} + \frac{1}{10} KBr + \frac{1}{8} \frac{H_2SO_4}{2}$$

im Liter mit dem Oxydationspotential ca. 1,2 Volt, während eine schwächere Lösung mit dem Oxydationspotential ca. 1,1 Volt beide Bilder intakt ließ.

Um nun über die Natur des latenten Bildes Aufschluß zu erhalten, versetzte Luther eine abgewogene Menge Silber portionsweise mit Chlorlösung, die jedesmal nur ca. $\frac{1}{10}$ der Menge Chlor enthielt, welche zur vollständigen Verwandlung des Silbers in Chlorsilber erforderlich wäre, und bestimmte nach jedem Zusatz elektromotorisch das Oxydationspotential des übrigbleibenden Chlors. Das Oxydationspotential bleibt anfangs konstant bei 0,55 Volt, springt aber plötzlich auf ca. 1,45 Volt im Moment, wo die Hälfte des Silbers durch Chlor gebunden ist (entsprechend der Verbindung Ag_2Cl = Halbchlorsilber) und bleibt bei weiterem Chlorzusatz ziemlich konstant bei ca. 1,45 Volt, bis das gesamte Silberchlorür in Chlorsilber übergegangen ist. Dieselben Versuche mit Silber und Brom ergaben ebenfalls bei Ag_2Br einen Sprung von 0,40 Volt auf 1,15 Volt.

Da die Oxydationspotentiale 1,45 und 1,15 Volt für den Übergang der Silbersubhaloide in die normalen Haloide zwischen den Oxydationspotentialen der betreffenden beiden Grenzlösungen liegen, so glaubt Luther, daß aus diesen Versuchen mit großer Wahrscheinlichkeit hervorgeht, daß — wenigstens für gelatinefreie AgCl und AgBr — sowohl das sichtbare wie das latente Bild aus Subhaloiden von der Zusammensetzung Ag_2Cl resp. Ag_2Br bestehen.

Wird das bei der Belichtung des Chlorsilbers abgespaltene Chlor in seiner Umgebung belassen und am Entweichen gehindert, so steigt der Druck des freien Halogens (Cl, Br) oder, allgemeiner gesprochen, der Außendruck des Oxydationsmittels und diese Druckzunahme wirken der weiteren Halogenabspaltung entgegen;[1]) entfernt man das Chlor durch Diffusion oder durch Zusatz von chlorabsorbierenden Substanzen, so wird die photographische Schwärzung des AgCl befördert; bei Gegenwart von überschüssigem Chlor kann man aber, wie wir gesehen haben, die Zersetzung des Chlorsilbers beim Belichten aufhalten.

Die Anwesenheit von Substanzen, welche imstande sind, Chlor chemisch zu binden, vermag die Schwärzung des Chlorsilbers am Lichte zu beschleunigen. Sie beschleunigen die Geschwindigkeit des

1) Hierauf machte zuerst Luggin bei seinen Studien über photoelektrische Erscheinungen und den photographischen Prozessen aufmerksam (Zeitschr. f. physik. Chemie. 1897. Bd. 23, S. 613).

photochemischen Zersetzungsprozesses infolge ihrer chemischen Affinität zu dem abgespaltenen Chlor (resp. Brom usw.) und heißen (nach H. W. Vogel) „chemische Sensibilisatoren". Solche sind für Chlorsilber z. B. Silbernitrat, -citrat, -tartrat; Nitrite, Sulfite, Ferrocyanide, Hydrochinon, Gallussäure, Zinnchlorür und ähnliche Körper.

Sind Nitrite,[1] Sulfite, Zinnchlorür, Arseniite oder andere chlorbindende Körper in dem über dem Chlorsilber stehenden Wasser aufgelöst, so erfolgt die Schwärzung rascher, die Abspaltung von Chlor wird vollständiger und die photochemische Reaktion beschleunigt.

Guntz erklärt die günstige Wirkung der chemischen Sensibilisatoren beim photographischen Schwärzungsprozeß des Chlorsilbers dadurch, daß das Licht hierbei eine bedeutende Arbeit (Absorption von Wärme) leisten muß (s. S. 60); die Wirkung des Lichtes wird sehr erleichtert durch die Anwesenheit von Substanzen, welche Chlor unter Wärmeentwicklung absorbieren „und so dem Lichte einen Teil der zur Zersetzung des Chlorsilbers nötigen Energie liefern".[2])

Die Schwärzung des Chlorsilbers erfolgt insbesondere im ultravioletten Lichte (Sonnenspektrum) und im Beginne des Violett, langsamer im blauen; grünes, gelbes und rotes Licht erweist sich als fast ganz unwirksam auf reines weißes Chlorsilber; ist jedoch eine Schicht von Chlorsilber im Lichte blaßviolett, grauviolett oder violettschwarz angelaufen (Bildung von sog. Photochlorid des Silbers), so ist es für alle Farben des Spektrums empfindlich und hat die Tendenz, dem Chlorsilber jene Farbennuance zu erteilen, welche der Farbe der einwirkenden Lichtstrahlen ungefähr entspricht (Prinzip der direkten Photochromie nach Seebecks Verfahren.[3])

Weißes normales Chlorsilber färbt sich am Lichte stets mehr oder weniger violettschwarz, ohne hinter farbigen Gläsern Photochromien (Photographien in natürlichen Farben) zu geben (Unterschied von Photochlorid, welches stets geeignet ist, verschiedenfarbige Photochromien zu geben!).

Carey Lea,[4]) sowie E. Baur[5]) fanden, daß das im Lichte veränderte farbenempfindliche „Photochlorid" des Silbers durch verdünnte Salpetersäure unter Auflösung von Silber heller wird; es löst sich eine dem Chlorverluste (annähernd, aber nicht ganz genau! Eder) entsprechende äquivalente Silbermenge (z. B. 22 Prozent Silber) auf

---

1) Nach Hodgkinson bilden Chlorsilber und Nitrite unter Wasser beim Belichten Stickoxyd (Chem.-Zeitung. Bd. 11, S. 216).

2) Phot. Wochenbl. 1905. S. 93.

3) S. Eders Gesch. d. Phot. Bd. I dieses Handbuches. 3. Aufl. 1905.

4) Americ. Journ. of Science. (3) Bd. 33, S. 350.

5) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1903. Bd. 45, S. 612.

(Hitchcock);[1]) eine völlige Zersetzung findet jedoch nicht statt, da der letzte Rest von Ag_2Cl (ca. 1 Prozent Halbchlorsilber Ag_2Cl) selbst von konzentrierter Salpetersäure nur äußerst langsam angegriffen wird. Damit stimmt die Erfahrung, daß das latente Bild von Salpetersäure nicht zerstört wird (Baur).

Entsprechend starke Lösungen von Chlor oder Gemische von Kaliumbichromat und Salzsäure, Kupferchlorid, Königswasser usw. führen das im Lichte geschwärzte Chlorsilber (Subchlorid) in normales weißes Chlorsilber über.[2]) (Vergl. S. 220 und 224.)

Wetzlar[3]) und Carey Lea[4]) fanden, daß durch Einwirkung von Eisenchloridlösung auf metallisches Silber zuerst dunkles Subchlorid, nach längerer Einwirkung schließlich normales (fast) weißes Chlorid entsteht. — R. Luther dagegen gibt an, daß eben bis zur Sichtbarkeit (also wenig) geschwärztes Chlorsilber sich mit Eisenchloridlösung nicht aufhellt;[5]) vielleicht spielt der Luftsauerstoff eine Rolle, dessen Gegenwart vielleicht im Sinne der Angaben Wetzlars und Carey Leas wirkt (Luther).

Natriumthiosulfatlösung, Cyankalium,[6]) Ammoniak usw. lösen das unzersetzte Chlorsilber auf, nicht aber das metallische Silber, und spalten das Silbersubchlorid in Metall und Chlorid; jedoch entziehen sich kleine Mengen von gewissen Silber-Subchloridverbindungen der Zersetzung durch Fixiermittel, was namentlich im photographischen Negativprozeß nachweisbar ist (s. u.). Immerhin ist die weitaus überwiegende Hauptmasse des fixierten photographischen Bildes: metallisches Silber (s. u.).

Der Fixierprozeß verläuft hauptsächlich nach den Gleichungen:

$$\underset{\text{Silbersubchlorid}}{Ag_2Cl} + \underset{\text{Fixiernatron}}{Na_2S_2O_3} = \underset{\text{Natriumsilberthiosulfat}}{AgNaS_2O_3} + \underset{\text{Chlornatrium}}{NaCl} + \underset{\text{Silber}}{Ag}$$

oder

$$\underset{\text{Silbersubchlorid}}{Ag_2Cl} + \underset{\text{Cyankalium}}{2KCN} = \underset{\text{Kaliumsilbercyanid}}{AgK(CN)_2} + \underset{\text{Chlorkalium}}{KCl} + \underset{\text{Silber}}{Ag}.$$

---

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1892. S. 301; 1900. S. 535.

2) Vergl. über den Einfluß verschiedener stark oxydierender oder chlorierender Lösungen auf Silbersubchlorid Luther (Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 30, S. 628).

3) Schweiggers Journal. Bd. 53.

4) Sillimans Journ. (3) Bd. 33.

5) Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 30, S. 663.

6) Cyankalium (auch Fixiernatron) löst bei Luftzutritt allmählich metallisches Silber auf; fügt man aber der 5prozentigen Cyankaliumlösung reichlich Natriumsulfit zu, so wird das Silbermetall nicht mehr angegriffen und das Chlor-, Brom- und Jodsilber fixiert für sich allein. Ähnlich verhält sich auch Natriumthiosulfatlösung (Lüppo-Cramer, Phot. Korresp.).

8. Chemische Zusammensetzung des im Lichte geschwärzten Chlorsilbers (Photochlorid des Silbers).

Die chemische Zusammensetzung des am Lichte geschwärzten Chlorsilbers (Photochlorid des Silbers) ist höchstwahrscheinlich eine Art Silbersubchlorid, welches die Zusammensetzung $Ag_m Cl_{m-x}$ besitzt, d. h. es ist durch Abspaltung eines Teiles (x) Chlor aus m-Molekülen Chlorsilber entstanden nach dem Schema: $m (AgCl) = Ag_m Cl_{m-x} + Cl_x$. Dieses Subchlorid erreicht auch bei andauernder Lichtwirkung niemals die Zusammensetzung des Halbchlorsilbers ($Ag_2 Cl$), sondern nähert sich derselben. Das Endprodukt durch photochemischen Schwärzung des Chlorsilbers ist durchschnittlich eine Zusammensetzung entsprechend der Formel $Ag_3 Cl_2$, vielleicht $Ag_4 Cl_3$ oder gar nur $Ag_{20} Cl_{19}$; ja in den meisten Fällen ist die Chlorabspaltung selbst bei deutlich im Lichte geschwärzten Chlorsilber noch viel geringer.

Gegenwärtig herrscht die Ansicht vor, daß diese verschiedenen Silbersubchloride mit variablem Chlorgehalt nichts anderes als Gemische von Chlorsilber ($AgCl$) und Halbchlorsilber ($Ag_2 Cl$) sind.

Guntz[1]) nimmt an, daß das im Lichte geschwärzte Chlorsilber neben unzersetztem $AgCl$ mehr oder weniger Halbchlorsilber von der Formel $Ag_2 Cl$ enthalte und daß sich ein Körper von ganz denselben Eigenschaften aus dem Silbersubfluorid durch Chloride erhalten kann. Bei sehr langer Belichtung mischt sich jedoch metallisches Silber bei; dies ist eine Folge der weiteren Zersetzung des Silberchlorides, wobei sich auch Silbermetall bilden kann.

Auch Günther ist der Ansicht, daß das am Lichte gedunkelte Chlorsilber mehr oder weniger Halbchlorsilber ($Ag_2 Cl$) ist, das im unzersetzten Chlorsilber als feste Lösung enthalten ist (s. u.).

A. Richardson schließt sich der Meinung an, daß das Silbersubchlorid kein Oxychlorid sei. Er untersuchte im Lichte stark gedunkeltes Chlorsilber, welches 8 Prozent seines Chlorgehalts während der Exposition verloren hatte. Nachdem dasselbe bis zu konstantem Gewicht bei 110° getrocknet war, wurde es in reinem Wasserstoffstrom erhitzt und die Gasprodukte der Reduktion durch eine gewogene Phosphorpentoxdytube geleitet. Die Resultate zeigten, daß die Zunahme an Gewicht zu gering war, um auf die Möglichkeit der Gegenwart einer Sauerstoffverbindung in dem gefärbten Produkt zu schließen. Die Färbung des Chlorsilbers wurde auch wahrgenommen, als er dasselbe in einer Tube mit wasserfreiem Chlorkohlenstoff (CCl_4) dem Lichte aussetzte, von welchem er alle Luft durch Kochen entfernt hatte.

---

1) Compt. rend. 1891. Bd. 113, S. 72; Eders Jahrb. f. Phot. 1893. S. 370.

Richardson schließt aus diesen Ergebnissen, daß das gefärbte Produkt eher ein Silbersubchlorid als ein Oxychlorid ist.[1]) Das Silbersubchlorid scheint frei von Sauerstoff zu sein, obschon auch die Vermutung ausgesprochen und zu beweisen versucht wurde, daß das Subchlorid eine Art Oxychlorid sei, d. h. auch etwas Sauerstoff enthalte.

Auch der Versuch Carey Leas,[2]) wonach geschmolzenes, unter Petroleum befindliches Chlorsilber beim Belichten sich rasch schwärzt, spricht gegen die Annahme, daß im Lichte geschwärztes Chlorsilber ein Oxychlorid als charakteristischen Bestandteil enthält.

Andere halten das im Lichte gefärbte Chlorsilber für kein Subchlorid, so Bibra,[3]) weil er keinen Gewichtsverlust und andere Reaktionen, als bei dem aus zitronensaurem Silberoxydul dargestellten Subchlorid beobachtete;[4]) nach Hunt[5]) nimmt das Chlorsilber, wenn man es mit Luft über Wasser belichtet, einen Teil der Luft auf, nach Sahler[6]) schwärzt sich trockenes Chlorsilber in reinem Stickstoff langsamer als in Sauerstoff, weshalb die letzteren das Produkt für ein Oxychlorid halten.

Nach Hodgkinson verliert beim Glühen das völlig trockene Photochlorid etwas von seinem Gewicht, was beim Chlorsilber nicht der Fall ist.[7])

Auch Baker fand, daß im Lichte geschwärztes Chlorsilber beim Glühen mit Wasserstoff stets etwas Wasser gibt, so daß er die Anwesenheit eines Oxychlorides vermutet (s. unten).

Hodgkinson hält im Lichte geschwärztes Chlorsilber für ein Oxychlorid von der Formel $Ag_3Cl_3 \cdot Ag_2O$, während Meldola[8]) nach Hodgkinsons Versuchen die Formel Ag_4OCl_2 annimmt und zwar von der Konstitution $O\langle\begin{matrix}Ag \cdot AgCl \\ Ag \cdot AgCl\end{matrix}$. Demzufolge würde im Lichte das Chlorsilber unter Aufnahme von Sauerstoff nach der Gleichung zersetzt:

$$8\,AgCl + O_2 = 2\,Ag_4OCl_2 + 2\,Cl_2$$
$$\text{oder } 8\,AgCl + 2\,H_2O = 2\,Ag_4OCl_2 + 4\,HCl.$$

Auch Backer nimmt an, daß das geschwärzte Chlorsilber Sauerstoff enthalte und zwar ein Doppelchlorid von der hypothetischen Formel $2\,Ag_2OCl$, wobei die Reaktionsgleichung im übrigen analog verlaufen würde, jedoch ist nach den Untersuchungsergebnissen von Richardson (s. S. 217) diese Ansicht eine fragliche.

Über die Wirkung des Lichtes auf Chlorsilber stellte **Baker** Versuche an. Chlorsilber wurde in eine Glaskugel gebracht und die an der Kugel befindliche Röhre in Kalilauge getaucht; letztere zeigte nach einigen Tagen Belichtung ein deutliches Steigen und enthielt Chlor; das geschwärzte Chlorsilber gab an Salpeter-

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1892. S. 302.

2) Americ. Journ. of Science. 1889. (3) Bd. 38, S. 356.

3) Journ. f. prakt. Chemie. (3) Bd. 12, S. 39.

4) Heute weiß man, daß sich hierbei überhaupt keine Silberoxydulsalze bilden (s. S. 193).

5) Hunt, Researches on light. 1. Aufl. 1844, 2. Aufl. 1854; **Vogel**, Lehrbuch der Photographie. 3. Aufl. 1878.

6) Phot. Mitt. Bd. 13, S. 217.

7) Phot. News; Chem.-Zeitung Bd. 11, S. 216.

8) Meldola. The chemistry of photography. 1891. S. 56.

säure nichts ab und wurde beim Kochen mit Salzsäure weiß, enthielt nach seiner Ansicht ein Oxychlorid. Die Zusammensetzung desselben konnte nicht mit Sicherheit bestimmt werden. Doch erhielt Baker beim Erhitzen des Produktes in Wasserstoff jedesmal Wasser im Gegensatze zu Richardson. — Völlig reines trockenes Chlorsilber blieb im Vakuum weiß, auch wenn ein Tropfen Quecksilber (zur Absorption von Chlor) zugegen war. Auch in vollkommen trockenem Sauerstoff fand keine Schwächung statt. — Chlorsilber schwärzt sich im Lichte unter Benzol und geht in metallisches Silber über, aber nicht unter Tetrachlormethan; die Schwärzung aber begann sofort, wenn der Sauerstoff der Luft Zutritt hatte. — Wenn das vom Lichte geschwärzte Chlorid mit konzentrierter Chlorkaliumlösung behandelt wird, so löst es sich völlig auf und die Flüssigkeit wird alkalisch. Auch dies spricht nach Baker dafür, daß der schwarze Stoff ein Silberoxychlorid ist.[1])

9. Synthetisch, auf rein chemischem Wege hergestellte Silbersubchloride oder Silberphotochloride.

Eine kolloidale Silberlösung hat die Eigenschaft, daß sie, wenn man ihr verschiedene Mengen von Chlor oder Brom, gelöst in Wasser, zuführt, sich mit denselben verbindet, wobei charakteristisch gefärbte Verbindungen entstehen. Diese Verbindungen, welche ebenfalls kolloidalen Charakter tragen, sind als eine feste Lösung von farbigem Halbchlor- oder -bromsilber in normalem weißem Chlor- oder Bromsilber zu betrachten; für sie hat Carey Lea die Namen „Photochloride“ resp. „Photobromide“ vorgeschlagen. Bei geringem Halogenzusatz sind die entstandenen Verbindungen tief dunkelbraun bis schwarz, bei zunehmenden Mengen Chlor resp. Brom geht die Farbe in lichtere Töne über, um sich schließlich durch Rosaweiß resp. Lilaweiß in reines Weiß zu verwandeln.

Die Photochloride sowie die Photobromide sind farbenempfindlich, d. h. sie nehmen unter der Einwirkung verschiedenfarbiger Lichtstrahlen deren Farbe an und behalten sie auch, nachdem die Einwirkung aufgehört hat. Die Farben sind ohne Entwicklung und Fixierung sichtbar; dem Tageslicht anhaltend ausgesetzt, verschwinden sie, indem sich die Grundschicht dunkelviolett färbt, immerhin aber besitzen sie eine bedeutend größere Beständigkeit als die von Becquerel und Poitevin hergestellten Photochromien.[2])

Wahrscheinlich bilden die Photochloride des Silbers eine ununterbrochene homogene Mischungsreihe von Chlorsilber mit Silbersubchlorid.

---

1) Journ. Chem. Soc. 1892. S. 728; Zeitschr. f. physik. Chemie. 1892. Bd. 10, S. 666; Eders Jahrb. f. Phot. 1893. S. 370.

2) L. Günther, Über das farbenempfindliche Chlor- und Bromsilber (Abh. d. naturhistor. Ges. Nürnberg). 1904. S. 5.

Wird kolloidale Silberlösung mit Chlorwasser versetzt, so bildet sich wahrscheinlich besonders leicht das Halbchlorsilber (Ag_2Cl); nachdem die dieser Formel entsprechende Menge Chlor gebunden ist, wird weiteres Chlor nur schwer aufgenommen (Günther).[1] Versetzt man kolloidale Silberlösungen mit frischem Chlorwasser, so entstehen je nach der Chlormenge allerdings noch verschiedene andere silberreichere Photochloride: dasjenige, das der Formel Ag_8Cl entspricht, ist rehbraun, läßt man aber nur 1 Prozent Silber vorwalten, so ist die Farbe rosarot bis purpurrot (Günther).

Carey Lea sprach die Ansicht aus, daß die Photochloride des Silbers derselben Art sich nicht nur synthetisch auf rein chemischem Wege herstellen lassen, sondern daß das im Lichte mehr oder weniger dunkelgefärbte Chlorsilber gleichfalls das sog. Photochlorid des Silbers mit derselben Zusammensetzung und analogen Eigenschaften wie jene Produkte besitzt.

Zur synthetischen Darstellung der Photochloride des Silbers schlug Carey Lea denselben Weg ein, den früher Wetzlar, sowie E. Becquerel[2]) eingeschlagen hatten, als sie das Silbersubchlorid synthetisch aus frisch gefälltem Silberpulver und Kupferchlorid herzustellen suchten.[3])

Carey Lea[4]) stellte seine Photochloride des Silbers, welche meistens eine rote oder ähnliche Farbe haben, durch Einwirkung von Hypochloriten, oder Ferrichlorid (Kupferchlorid ist nicht zu empfehlen) auf fein verteiltes metallisches Silber her, oder durch Reduktion des in Ammoniak gelösten Chlorsilbers durch Zusatz von Eisenvitriol (es entsteht oft schön kupferrotes Photochlorid), oder durch teilweise Reduktion von Silberoxyd durch Hitze und Behandeln mit Salzsäure, oder durch Reaktion von Kupferchlorür auf Silbernitrat usw.

Die entstandenen meist lebhaft rot gefärbten Verbindungen, welche durch Behandeln mit Salpetersäure gereinigt wurden, hält Carey Lea identisch mit den durch Belichtung entstandenen Produkten des Chlorsilbers. Das Photochlorid enthält $1^1/_2$ bis 7 Prozent Halbchlorsilber. Die rosenfarbige Form des Photochlorids nimmt im farbigen Lichte die entsprechenden Färbungen an und geben (ähnlich wie die Becquerelschen Schichten von metallischen, oberflächlich chlorierten

---

1) L. Günther, Über das farbenempfindliche Chlor- und Bromsilber (Abh. d. naturhistor. Ges. Nürnberg). 1904. Bd. 15.

2) Becquerel, La Lumière. 1868. II. S. 62.

3) Es bilden sich aber Produkte von wechselnder Zusammensetzung, keineswegs reines Ag_2Cl (Guntz, Phot. Wochenbl. 1905. S. 82).

4) Americ. Journ. of Science. 1887; Phot. Korresp. 1887. S. 287.

Schichten)[1]) Photographien in natürlichen Farben. Die helleren Nuancen des Photochlorids werden im diffusen Lichte rach purpurfarbig, die dunkleren erleiden keine wesentliche Änderung; gegen Salpetersäure ist es konstant; eine Erwärmung führt das Photochorid allmählich in die rote Nuance über. Das Spektrum wirkt am besten auf die rosenrote Nuance ein und gibt die Farben, mit Ausnahme von Rot, wieder; im Gelb und Grün tritt Bleichung ein. Auch im weißen Lichte wird die rosenrote Nuance gebleicht, wenn man etwas Blei- oder Zinkchlorid zusetzt. Das Maximum der Spektralwirkung im Sonnenspektrum liegt im Blau bei der Fraunhoferschen Linie *F*.[2])

Wird frisch gefälltes Chlorsilber mit Natriumhypophosphitlösung (= unterphosphorigsaures Natrium) erwärmt, so wird es dunkel gefärbt; durch Behandeln mit Salpetersäure wird metallisches Silber entfernt, wonach rötliches oder bräunliches Silberphotochlorid zurückbleibt, das bis 3,5 Prozent Halbchlorsilber enthält; es wird aber beim andauernden Kochen mit Salpetersäure rascher zerstört, als andere Modifikationen des Photochlorids (Carey Lea).[3])

Das durch Einwirkung von unterchlorigsaurem Natrium auf fein verteiltes Silbermetall erhaltene rote Silberphotochlorid hält eine mehrstündige Erhitzung mit starker Salpetersäure (spez. Gew. 1,36) aus, bevor es zerstört und allmählich in das weiße Silberchlorid umgewandelt wird.[4])

Lea hält diese synthetisch dargestellten Photochloride des Silbers identisch mit den durch Lichtwirkung erzeugten.

Nach Leas Methode sind die Photochloride des Silbers von Staats[5]) dargestellt worden.

---

1) Becquerelsche Schichten von farbenempfindlichem Silberphotochlorid erhält man leicht auf folgende Weise: Taucht man eine gut polierte Silberplatte in eine ca. 5prozentige Eisenchloridlösung während 10 Sekunden, nimmt sie heraus, trocknet sie ab und bedeckt sie mit einem roten, grünen, orangefarbigen und blauen Glase, so erscheinen auf der Platte im Sonnenlichte nach 10 Minuten die Farben. Brom- und Jodsilber zeigen keine Wiedergabe der Farben (G. Staats, Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1887. S. 786; ältere Angaben machten E. Becquerel, Poitevin, Zenker u. a.). Staats hält die Farben für physikalische Farben dünner Blättchen, denn die verschiedenen Farben waren nicht zu isolieren; Salpetersäure löste die Blättchen ab, welche sodann im reflektierten, wie im auffallenden Lichte die ihnen charakteristischen Farben zeigten (ibid. 1888. S. 510).

2) Sillimans Americ. Journ. of Science. 1887. (3) Bd. 33, S. 349; Phot. Korresp. 1887. S. 287.

3) Phot. Korresp. 1887. S. 353.

4) Carey Lea (Phot. Korresp. 1887. S. 291).

5) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1887. S. 2322; 1888. S. 2129.

Die genauesten Angaben über synthetisch hergestelltes Silbersubchlorid rühren von Guntz her.

Guntz[1]) (vergl. S. 198) erhält durch Einwirkung des Phosphortrichlorids auf Silbersubfluorid reines Silbersubchlorid. Dasselbe ist, je nach der bei seiner Darstellung innegehaltenen Temperatur, rotviolett bis schwarzviolett. Die Einwirkung des Lichtes bewirkt den Übergang in die schwarze Modifikation, ohne daß ein Chlorverlust stattgefunden hätte.

Durch die Wärme zersetzt sich das Subchlorid in Silber und Silberchlorid, was sich durch Auftreten der gelben Farben des geschmolzenen Silberchlorids zu erkennen gibt. Verdünnte Salpetersäure reagiert nicht mit Silbersubchlorid, konzentrierte Salpetersäure liefert ein verschieden gefärbtes Gemenge von Silberchlorid und Silbersubchlorid (Carey Leas Photochloride). Während das Guntzsche Silbersubchlorid im Dunkeln lange Zeit der Salpetersäure stand hält, löst Salpetersäure im Lichte allmählich Silber auf. Das läßt darauf schließen, daß Silbersubchlorid sich im Lichte in Silber und Chlor spaltet; das Silber löst sich dann in Salpetersäure (Guntz).[2]) — — Ammoniak greift nach Guntz das Ag_2Cl langsam an, Cyankalium aber rasch (s. S. 199).

Fr. Heyer[3]) versuchte die Herstellung von Photochlorid mittels schwammig gefällten Silbers (Silbernitrat, Formaldehyd und Natriumkarbonat) und einem Gemisch von Ferro- und Ferrichlorid, oder Chlor- und Salzsäure oder Hypochlorit usw.

Nach Guntz hergestelltes Silbersubchlorid ist von O. Wiener[4]) auf seine Empfindlichkeit gegen das Spektrum untersucht worden; es verhielt sich genau so wie im Lichte geschwärztes Silberphotochlorid, d. h. es gab Photochromien. Es ist also wahrscheinlich, daß in beiden Subchlorid enthalten ist.

Aus dem Guntzschen Fluorür hergestelltes Silbersubchlorid zieht Salpetersäure zwar annähernd die Hälfte Silber heraus; das Subchlorid bleibt aber trotzdem dunkel gefärbt. Dies ist der einzige Unterschied in dem Verhalten des Subchlorids und dem eines Gemenges von Silber und Chlorsilber (Heyer),[3]) weshalb Heyer meint, es sei kein Grund vorhanden, die Existenz von Subhaloiden anzunehmen. Immerhin dürfte gerade dieser dunkle Rest entscheidend sein und Heyer gibt selbst zu, daß dieser kleine Rest dunkel gefärbter Substanz, welcher Salpetersäure aus dem Chlorsilber nicht

1) Compt. rend. 1891. Bd. 112, S. 1212.
2) Phot. Wochenbl. 1905. S. 89.
3) Heyer, Untersuchungen über das hypothet. Silbersubchlorid. Leipzig 1902.
4) Eders Jahrb. f. Phot. 1896. S. 55.

[redacted]

zu extrahieren vermag, die Bildsubstanz des photographischen (entwicklungsfähigen) Bildes sein kann.

Aus dem Guntzschen Silberphotochlorid löst Salpetersäure (vom spez. Gew. 1,2) ziemlich rasch die Hälfte des Silbers heraus und es bleibt ein dunkel gefärbtes Produkt, das hartnäckig etwas mehr Silber enthält (1 bis 2 Prozent), als der Formel des reinen Chlorsilbers entspricht; ebenso verhält sich die Lösung von Ferrisulfat (Heyer).

Guntzsches Silbersubchlorid bleibt in Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) bei Luftabschluß selbst nach 10 Wochen noch schön violett (Heyer).

Jene Photochloride, welche viel Chlorsilber und wenig Halbchlorsilber enthalten,[1]) werden am Lichte rascher dunkel gefärbt, als solche, welche sich der Zusammensetzung von Halbchlorsilber nähern (Günther).

Wird Chlorsilber aus einer verdünnten (zwanzigstelnormal-) Silbernitratlösung mit verdünnter (zehntelnormal-) Salzsäure oder Kochsalzlösung als feine Milch ausgefällt und mit ein wenig[2]) kolloidalem Silber geschüttelt, so wird die Farbe bald rosenrot oder lilafarbig und zeigt somit nicht nur die Färbung sondern auch die Farbenempfindlichkeit der Leaschen Photochloride gegen das Spektum. Somit scheint freies Silber neben Chlorsilber unter diesen Verhältnissen nicht beständig zu sein, sondern sich mit ihm zu Halbchlorsilber (Ag_2Cl) umzusetzen (Günther).

Auch Günther hält die auf synthetischem Wege hergestellten Arten von Halbchlorsilber mit den durch zersetzende Wirkung des Lichtes auf Chlorsilber (im Lichte geschwärztes Chlorsilber) erhaltenen für identisch, wenn auch einige Verschiedenheiten im Verhalten beider Verbindungen vorhanden sind.

Sowohl das durch Zufuhr von Chlor zum kolloidalen Silber hergestellte Photochlorid, als auch das nach Günther durch Mischen von Chlorsilbermilch mit kolloidalem Silber hergestellte Photochlorid ist mehr oder weniger rötlich. Salpetersäure spaltet das Ag_2Cl in normales Chlorsilber und sich lösendes Silber, während zirka 1 Prozent Silber zurückbleibt und das Produkt rosarot erscheint; dieser Rest löst sich nur in konzentrierter Salpetersäure in der Hitze. Verdünnte Salpetersäure bringt kolloidales Photochlorid nur zur flockigen Ausscheidung, wirkt aber nicht zersetzend (Unterschied von Photobromid, welches hierbei zersetzt wird). Chlorkalium scheint ohne Einfluß zu sein. Bromkalium führt rotes Photochlorid in lilafarbiges

---

1) Z. B. die heller rot gefärbten Präparate, deren Gehalt an Halbchlorsilber nur einigen wenigen Prozenten entspricht.

2) 1 Prozent kolloidales Silber vom Gesamtsilbergehalt des Chlorsilbers.

Photobromid über. Ammoniak, Cyankalium, Fixiernatron zerstören des Photochlorid (Günther).

Chlorwasser, sowie Quecksilberchlorid bleichen das dunkel gefärbte Photochlorid des Silbers aus (Günther).

R. Luther[1]) vermutete, daß im Photochlorid das Halbchlorsilber mit dem Chlorsilber keine homogene Mischungen bildet. E. Baur[2]) dagegen fand, daß im Photochlorid homogene Stoffe und vermutlich feste Lösungen vorliegen.[3])

Die Vermutung von E. Baur, daß bei den synthetisch hergestellten Photochloriden homogene Stoffe und feste Lösungen vorliegen, hatte auch Carey Lea bereits vor vielen Jahren gehabt, der sie aber auf seine Weise in Worte faßte, indem er die Photochloride als Verbindungen nach veränderlichen Proportionen „nach Art der Farblacke" ansah.[4]) Man mag in diesem Sinne zunächst die oben erwähnte und von Carey Lea[4]) ausführlich behandelte Tatsache erklären, daß die letzten Reste Halbchlorsilber in Chlorsilber bedeutend schwerer durch Salpetersäure oxydiert werden. Denn je verdünnter die feste Lösung an Halbchlorsilber wird, desto mehr rückt ihr Oxydationspotential nach der Chlorseite.

Die Auffassung, daß Chlorsilber und Halbchlorsilber ineinander löslich sind und zu einer homogenen Phase zusammentreten, wird dadurch wahrscheinlicher gemacht, daß Baur bei Anwendung von Luthers Ausbleichmethode auf die Photochloride Andeutungen einer Abhängigkeit ihrer Potentiale von der Zusammensetzung auffand.

E. Baur fand kleine Schmelzpunktverschiedenheiten zwischen Chlorsilber und den an Halbchlorsilber reichen Photochloriden des Silbers. Chlorsilber schmilzt bei 450° C.; die halbchlorsilberreichen Photochloride dagegen näher an 460° C. Die Schmelzen sind vollkommen klar, in der Hitze dunkelgelb und nach dem Abkühlen grün in dünner Schicht durchsichtig.

---

1) R. Luther findet auf Grund seiner physikalisch-chemischen Versuche (Bestimmung des Oxydationspotentials von Chromatgemengen, welche auf Silber wirken), daß die Existenz von Verbindungen Ag_2Br und Ag_2Cl in hohem Grade wahrscheinlich ist, dagegen unwahrscheinlich von Verbindungen Ag_3X_2, Ag_4X_3, sowie von festen Lösungen zwischen Ag_2X und AgX. Sowohl das latente als das sichtbare Bild, welche durch Belichten von Chlor- und Bromsilber bei Abwesenheit organischer Substanzen auftreten, bestehen nach Luther wahrscheinlich aus Ag_2Br und Ag_2Cl (Zeitschr. f. physik. Chemie. 1899. Bd. 30, S. 680).

2) A. a. O. 1903. Bd. 45, S. 612 und 618.

3) Luther behandelte am Lichte geschwärztes Chlorsilber mit Bleichlösungen von bekanntem Potential, ohne daß es ihm gelungen wäre, Potentialunterschiede bei den verschiedenen Chlorsilber-Halbchlorsilbergemischen feststellen zu können. Er glaubte deswegen nicht, daß Chlorsilber und Halbchlorsilber eine homogene Mischungsreihe bilden. — Jedoch findet Günther, daß die Potentialunterschiede, welche hier zur Geltung kommen, sehr klein sind und leicht der Beobachtung entgehen; es scheint doch ein solcher Effekt da zu sein, weshalb Günther die Photochloride für Verbindungen einer homogenen Mischungsreihe von Ag_2Cl und $AgCl$ hält.

4) Carey Lea, On the red and purple chlorid of Silver (Americ. Journ. of Science. (3) Bd. 33, S. 350).

[redacted]

Wenn das Silberchlorid nur $^1/_2$ Prozent von dem Subchlorid (oder Subbromid) enthält, so werden seine Eigenschaften (Färbung, Verhalten gegen Licht und Entwickler) gewaltig verändert; ja selbst so geringe Mengen, welche durch die Analyse kaum bestimmbar sind, alterieren schon Färbung und Lichtempfindlichkeit (Carey Lea).[1])

Die Photochloride sind fähig die natürlichen Farben wiederzugeben, sie geben im farbigen Lichte Photochromien, einerlei ob sie durch schwaches Chlorieren von metallischen Silberplatten hergestellt sind, oder durch Anlaufenlassen des weißen Chlorsilbers am Licht oder aus kolloidalem Silber durch Chlorzufuhr, oder kolloidalem Chlorsilber durch Einverleibung von ein wenig kolloidalem Silber (Günther).

Auf Photochloriden des Silbers entstehen beim Belichten im Sonnenspektrum, oder hinter farbigen Gläsern stets mehr oder weniger deutliche Photochromien, wie wir bereits oben erwähnt haben. Jedoch sind nicht alle Arten vom Photochlorid hierzu gleich geeignet. Mit steigendem Silbergehalt nimmt sowohl die Empfindlichkeit als die Fähigkeit die Farben wiederzugeben ab; rot gefärbte Präparate, welche Chlorsilber und einige Prozent Halbchlorsilber enthalten, sind gut geeignet, Halbchlorsilber aber schlecht und Präparate mit noch mehr Silbergehalt gar nicht (Günther).

Das Silberphotochlorid ist höchst wahrscheinlich kein mechanisches Gemisch von metallischem Silber und Chlorsilber, sondern eine eigene chemische (allerdings vielleicht variabel zusammengesetzte) Verbindung.

Bereits Fischer, Wetzlar, Vogel, Carey Lea, Becquerel und insbesondere Guntz[2]) sprachen die Ansicht aus, daß das Produkt der Veränderung des Chlorsilbers im Lichte eine chlorärmere Verbindung, aber keineswegs eine Mischung von Chlorsilber und Silber sei, denn Salpetersäure zieht daraus kein Silber aus; indes geben sie zu, daß nach sehr langer Belichtung oder bei Gegenwart von Silbernitrat oder einer organischen Substanz metallisches Silber darin enthalten sein kann.

Es findet sich trotzdem die Angabe, daß durch die Belichtung des Chlorsilbers kein Subchlorid entstehe, sondern die Reduktion unmittelbar bis zur Bildung von metallischem Silber vorschreite (Guthrie,[3])

---

1) Phot. Korresp. 1887. S. 289.

2) Phot. Wochenbl. 1905. S. 81 u. ff.

3) Jahrb. f. Chemie. 1857. S. 255.

Draper,[1]) Newbury,[2]) Hitchcock).[3]) Heyer[4]) nahm an, daß möglicherweise eine feste Lösung von metallischem Silber in Chlorsilber entstehe. Jedoch spricht dagegen, daß das Silberphotochlorid wenigstens zum Teil aus einer Verbindung besteht, welche gegen Salpetersäure und andere Lösungs- oder Oxydationsmittel entschieden hartnäckigeren Widerstand leistet als metallisches Silber. Aber auch wenn man dieses chemische Argument nicht voll gelten lassen wollte, so sprechen noch andere photographische Gründe für die Annahme der Existenz von Silbersubchlorid als charakteristischen Bestandteil des belichteten Chlorsilbers. Insbesondere macht das Verhalten des Silberphotochlorids gegen das Sonnenspektrum, sowie gegen farbige Gläser es höchst wahrscheinlich, daß ein Subchlorid (und keineswegs ein Gemenge von metallischem Silber und Chlorsilber) vorliege. Auch das Verhalten gegen photographische Entwickler stützt jene Ansicht. Deshalb entschieden sich die meisten Physiker und Photochemiker seit Becquerel, Poitevin usw. bis in die neueste Zeit für die Subchloridtheorie, welche auch von Eder in der ersten bis zur vorliegenden Auflage des „Ausführlichen Handbuchs der Photographie“ akzeptiert und vertreten wurde.

Auch O. Wiener[5]) nimmt als fundamentale Voraussetzung seiner Theorie der Farbenphotographie mit Silberphotochlorid die Existenz von Silbersubchlorid an, welches in größeren oder kleineren Mengen im Silberphotochlorid (neben Chlorsilber) enthalten sei.

Das belichtete Chlorsilber ist sowohl einer „physikalischen Entwicklung“ (mit Eisenvitriol, Silbernitrat, oder Metol-Silbernitrat usw.) als einer „chemischen Entwicklung“ (Ferrocitrat, alkalisches Hydrochinon usw.) fähig, wobei der Entwicklungsprozeß sowohl beim latenten Lichtbild (s. S. 37) vor sich geht, als auch bei im Lichte direkt (wenn auch nur schwach) sichtbar kopierten Bildern, einerlei ob Subchlorid oder metallisches Silber an den Bildstellen zugegen ist; diese Art der photographischen Entwicklung bringt also keine Entscheidung darüber, ob im Lichtbilde der eine oder andere Körper die Bildsubstanz repräsentiert. Dagegen lassen sich die Entwicklungsvorgänge in der Ederschen Chlorsilbergelatineemulsion (s. Bd. III

1) Jahrb. f. Chemie. 1857. S. 254.
2) Ibid. 1886. S. 481.
3) Eders Jahrb. f. Phot. 1902. S. 301; 1900. S. 535.
4) Heyer, Untersuchungen über das hypothetische Silbersubchlorid. 1902.
5) Eders Jahrb. f. Phot. 1896. S. 67.

5. Aufl.) mittels Ferrocitrat, alkalischer Hydrochinonlösung usw. nur dann ungezwungen und in Übereinstimmung mit den photographischen Experimenten erklären, wenn man die Existenz einer Art von Silbersubchlorid an den Bildstellen, im Gegensatze von reinem Chlorsilber, annimmt, von welchen das erstere viel leichter reduktionsfähig als das letztere ist. Hier liegen dieselben Verhältnisse wie beim analogen entwicklungsfähigen Lichtbilde auf Bromsilbergelatine vor, bei welchen beigemengtes metallisches Silber selbst im Zustande der höchsten Verteilung die Entwicklungsfähigkeit des reinen Silberchlorids mittels photographischer Entwickler nicht oder unwesentlich beeinflußt, so daß die Anwesenheit metallischen Silbers keineswegs zur Erklärung der Entstehung entwicklungsfähiger latenter Lichtbilder auf Chlorsilber ausreicht, während die Theorie der Anwesenheit von irgend einer Art von Silbersubchlorid im belichteten Chlorsilber alle diese photographischen Erscheinungen ohne Schwierigkeit zu erklären gestattet.

Wir bleiben also bei der Annahme der Existenz einer Art von Silbersubchlorid als wesentlichen Bestandteil des im Lichte veränderten Chlorsilbers.

Guntz untersuchte das Verhalten des Chlorsilbers gegen Wärme und fand, daß dieselbe unter gewissen Umständen analog wie Licht das Chlorsilber „entwicklungsfähig" macht. Chlorsilber, welches kurze Zeit dem Lichte ausgesetzt war, läßt sich bekanntlich entwickeln, noch bevor eine sichtbare Färbung eintritt. Chlorsilber von gleichen Eigenschaften erhält man, wenn man es in der Dunkelheit einige Zeit am Rückflußkühler mit Wasser kocht. Bei längerer Belichtung geht Chlor weg, wie man leicht nachweisen kann, und es bildet sich ein Subchlorür von denselben Eigenschaften, wie man es aus Subfluorür erhalten kann. — Die Zersetzung des Chlorsilbers im Lichte erfolgt wegen der Undurchsichtigkeit des Subchlorürs nicht proportional der Lichtwirkung. Das Subchlorür selbst wird durch das Licht schließlich gleichfalls zersetzt.[1])

10. Schwärzung von Brom-, Chlor- und Jodsilber durch großen Druck.

Bekanntlich wirkt starker mechanischer Druck sowohl auf Jodsilber (beim nassen Kollodiumverfahren) als beim Brom- und Chlorsilber (beim trockenen Gelatineemulsionsverfahren) analog wie Licht, indem z. B. die mit einer abgerundeten Stahlspitze auf Bromsilberplatten geschriebenen Schriftzüge durch Entwicklung schwarz sichtbar werden, da an diesen Stellen der Entwickler das Bromsilber reduziert.[2]) — Carey Lea[3]) zeigte, daß reines Brom- und Chlorsilber,

---

1) Compt. rend. 1891. Bd. 113, S. 72; Zeitschr. f. physik. Chemie. 1892. S. 515.
2) S. Eders Ausführl. Handb. d. Phot.
3) Eders Jahrb. f. Phot. 1893. S. 372.

welches zwischen Platinplatten in einer Presse dem Drucke von 500 Meterzentnern pro Quadratzoll während 24 Stunden ausgesetzt war, sich vollkommen geschwärzt hatte, jedoch war die Farbe nicht (wie bei Lichtwirkung) violett, sondern grünlich-schwarz. — Jodsilber mit Jodüberschuß niedergeschlagen schwärzt sich bekanntlich durch Licht nicht in bemerklichem Grade, trotzdem tritt diese Erscheinung bei diesem starken Drucke mit voller Deutlichkeit auf. — Es können also durch starken Druck die Silberhaloidsalze direkt eine Schwärzung erleiden (Vergl. S. 77.)

11. Chlorsilberpapier und Chlorsilberemulsionen.

Chlorsilberpapier schwärzt sich rascher und durchgreifender, wenn überschüssiges Silbernitrat vorhanden ist (Talbot,[1] Hunt,[2] H. W. Vogel),[3] als bei Gegenwart überschüssigen Chlornatriums usw.; ebenso wird die Färbung beschleunigt unter Zinnchlorür und gewissen alkalischen Lösungen, welche imstande sind, das frei werdende Chlor zu binden (Spiller);[4] beschleunigend wirkt ferner Gegenwart von Gelatine, Tannin, Morphin (Eder und Pizzighelli); Räucherung mit Ammoniak oder Ammoniumkarbonat; Imprägnieren mit Kaliumnitrit, -arseniit oder analog wirkender (chlorabsorbierenden) Substanzen; bei Gegenwart von Hydrochinon, Pyrogallussäure usw.; auch bei Gegenwart von Kaliumoxalat, insbesondere von Silbercitrat, -tartrat, -oxalat und anderen organischen Silbersalzen erfolgt kräftigere Schwärzung im Lichte, wobei Gegenwart von Zitronensäure, Weinsäure usw. die Haltbarkeit der mit Silbercitrat oder dergl. präparierten photographischen Papiere beim Aufbewahren im Dunkeln erhöht, ohne die Lichtempfindlichkeit zu beeinträchtigen.

Die Regel der beschleunigenden Wirkung der beigemengten chemischen Sensibilisatoren (chlorabsorbierenden Substanzen, vergl. S. 23) auf die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers, Bromsilbers usw. gilt nur für den direkten Schwärzungsprozeß (H. W. Vogel), ist aber keineswegs allgemein gültig für die Entstehung des latenten Lichtbildes z. B. auf Bromsilbergelatine (Lüppo-Cramer).[5]

Aber auch beim direkten Schwärzungsprozeß, bei welchem in den allermeisten Fällen die Regel von der beschleunigenden Wirkung

1) Poggend. Annal. d. Physik. Bd. 48, S. 220.
2) Hunt, Researches on light. 1. Aufl. 1844; 2. Aufl. 1854.
3) Poggend. Annal. d. Physik. Bd. 119, S. 497.
4) Philosoph. Magazin. Bd. 19, S. 186.
5) Phot. Korresp. 1903. S. 25.

[redacted]

der chemischen Sensibilisatoren auf die Lichtreaktion gilt,[1]) sowohl bei gewöhnlichem Chlorsilber-Badepapier als bei Emulsionsplatten,[2]) kommen Abweichungen von der Regel vor.

Chlorsilber wird unter Wasser bei Gegenwart von Ammoniak beim Belichten nicht rascher zersetzt als ohne Ammoniak; bei Gegenwart von Silbercitrat scheiden sich größere Mengen metallischen Silbers aus. Lüppo-Cramer folgert aus diesen seinen Versuchen und anderen Experimenten, daß man die Wirkung von Sensibilisatoren beim Auskopierprozesse nicht einfach dadurch erklären könne, daß eine Chlor absorbierende Substanz zugegen sein müßte, vielmehr dürften die Silbercitrate, -tartrate usw. nicht bloß sekundär wirken, indem sie Absorptionsmittel für Chlor sind, sondern es ist zur durchgreifenden Reduktion die Gegenwart organischer Silberverbindungen notwendig, obgleich dieselben an sich wenig lichtempfindlich sind.[3])

Papier mit Silbernitrat oder silbernitrathaltigem Chlorsilber, oder Emulsionen, welche Kollodium, Gelatine, Albumin usw. als Bindemittel und Zusätze von Chlorsilber mit sauerstoffhaltigen Silbersalzen enthalten, bräunen sich nach mehrtägigem bis mehrwöchentlichem Aufbewahren freiwillig im Finstern (Reduktion von Silber); es ist somit für die photographische Industrie von Wichtigkeit, die Selbstzersetzung derartiger lichtempfindlicher Papiere durch geeignete Zusätze hintanzuhalten oder zu verzögern. Reines, mit überschüssigem löslichen Chlorid hergestelltes, bestens gewaschenes Chlorsilberpapier unterliegt nicht der freiwilligen Schwärzung im Finstern; es ist aber weniger lichtempfindlich als bei Gegenwart von sauerstoffhaltigen Silbersalzen, weshalb man diese zusetzt und überdies organische Säuren beimengt, um der Selbstzersetzung derartiger photographischer Kopierpapiere entgegenzuwirken. Es gibt jedoch Zusätze, welche die Lichtempfindlichkeit des reinen Chlorsilbers erhöhen, ohne die Selbstzersetzung im Dunkeln herbeizuführen, z. B. Alkalinitrite (salpetrigsaure Salze); die photographische Industrie bedient sich jedoch mit Vorliebe der mit sauerstoffhaltigen Silbersalzen imprägnierten Chlorsilberpapiere, weil sie nach dem derzeitigen Stande unserer Kenntnisse am leichtesten die hübschesten Bilder von guter Kraft und schönem Farbenton geben.

Die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilberpapieres mit Silbernitratüberschuß[4]) ist wohl von dem Gehalte des Papieres an Chlorsilber

---

1) Zur Theorie des Auskopierens. Die zum Auskopieren bestimmten Chlorsilberpapiere enthalten neben dem Chlorsilber immer eine ziemlich große Menge von freiem, salpetersaurem Silber. Man betrachtet das Silbernitrat als chemischen Sensibilisator: Es soll das Chlor aufnehmen, welches aus dem Chlorsilber durch die Belichtung frei wird. Tritt diese Reaktion wirklich ein, so muß die Schicht an den belichteten Stellen weniger Silbernitrat enthalten als an den unbelichteten Stellen. R. E. Liesegang beschreibt Phänomene, welche darauf hinweisen, daß dies wirklich der Fall ist (Phot. Korresp. 1899. S. 79).

2) Chlorsilbergelatine, mit überschüssigem Chlornatrium präpariert, gewaschen und auf Glas getrocknet, schwärzt sich unter Lösungen von Natriumnitrit, Zinnchlorür im Lichte viel rascher als unter Wasser, dagegen verzögert Wasserstoffsuperoxyd deutlich den Schwärzungsprozeß; dasselbe gilt für Bromsilbergelatineplatten (Lüppo-Cramer, Phot. Korresp. 1903. S. 695).

3) Phot. Korresp. 1901. S. 427.

4) Man stellt solche Papiere durch Tränken in der wässerigen Chloridlösung, Trocknen und Schwimmenlassen auf starkem (z. B. 10prozentigem) Silbernitrat und Trocknen her.

abhängig, nicht aber von der Natur des mit dem Haloid ursprünglich verbundenen Metalles (M'Dougall,[1] Wright);[2] allerdings aber dunkelt das aus verschiedenen Chloriden gefällte Chlorsilber im Lichte mit verschiedenen Farbennuancen nach; gefällt durch Salmiak wird es unter blauen Gläsern olivenbraun, durch Chlornatrium und Chlorbayrum purpurn, Chlornatrium hellpurpurrot, Chlorcalcium reich violett, Eisenchlorid blau usw. (Hunt).[3] Gegenwart von organischen Substanzen, wie Eiweiß, Gelatine, Stärke macht die Farbe des Chlorsilbers mehr rot (Davanne und Girard).[4]

In ganz trocknem Zustande ist Chlorsilberpapier weniger lichtempfindlich als im feuchten (Spiller),[5] die Unterschiede in den atmosphärischen Feuchtigkeitsgraden und Temperaturen sind jedoch ohne Einfluß (Bunsen und Roscoë).[6]

Im allgemeinen nimmt man an, daß innerhalb gewisser Grenzen den gleichen Produkten aus Lichtintensität (J) und Belichtungszeit (t) derselbe photographische Schwärzungsgrad der Chlorsilberpapiere oder ähnlicher lichtempfindlicher Schichten entspricht (s. Reziprozitätsregel S. 46).

Diese Regel gilt in der Tat für Chlorsilberpapier so annähernd genau, daß Bunsen und Roscoë darauf ihre photometrische Methode zur Messung der chemischen Helligkeit des Tageslichtes gründeten. Die Regel ist jedoch in weiteren Grenzen nicht streng gültig, namentlich bei sehr starker Belichtung und an der Grenze sehr schwacher Belichtung.

Aber selbst wenn man die strenge Gültigkeit dieser Regel annimmt, so darf man doch keineswegs glauben, daß bei einer 2, 3, 4 mal stärkeren Belichtung eine 2, 3, 4mal stärkere direkte photographische Schwärzung des Chlorsilberpapieres erfolgt.

Zwischen der wirkenden Lichtintensität und den dadurch in gleicher Zeit erzeugten Schwärzungen besteht keine einfache Proportionalität, sondern viel kompliziertere Beziehungen, so z. B. wird bei Chlorsilberpapier, das mit Silbernitrat überschüssig präpariert war[7] (Bunsen und Roscoë),[6] bei 5mal intensiverer Belichtung die Intensität der Schwärzung nur um das 2,3fache vermehrt.

---

1) Jahresber. d. Chemie. 1865. S. 96.
2) Ibid. 1867. S. 110.
3) Hunt, Researches on light. 1. Aufl. 1844, 2. Aufl. 1854; Eder, Geschichte d. Photochemie (Pot. Korresp. 1881. S. 9 u. ff.).
4) Fortschr. d. Physik. 1864. S. 55.
5) Kreutzer (Zeitschr. f. Phot. 1861. S. 189).
6) Poggend. Annal. d. Physik. Bd. 117, S. 529.
7) Siehe Bunsen und Roscoës Chlorsilberpapier-Photometer.

Es nehmen nicht alle Arten von Chlorsilberpapieren selbst bei andauernder Lichtwirkung ein sattes Schwarz an; es hängt die Raschheit und Intensität der Schwärzung von der qualitativen Zusammensetzung und Konzentration der Chlorsilberschichten ab. Z. B. färbt sich das mit Chlornatriumüberschuß präparierte und gewaschene Chlorsilberpapier nicht so rasch und nicht so intensiv schwarz, wie das mit Silbernitratüberschuß getränkte Chlorsilber oder wie die modernen Auskopierpapiere, bei welchen Chlorsilber in Gelatine oder Kollodium bei Gegenwart überschüssigen Silbernitrats usw. emulsioniert ist. Manche solcher Chlorsilbergemische schwärzen sich intensiv beim Belichten, manche gehen bei weiterer Belichtung in einen unschönen olivenbraunen Bronzeton über, manche geben eine hübsche Abstufung der Halbtöne bis zum Schwarz.

Genaue photometrische Studien über die photographische Schwärzung von Chlorsilberpapier (mit Silberüberschuß) verdanken wir Bunsen und Roscoë.[1]) Man kann bei sehr geringen Schwärzungen der photographischen Schicht (wie sie z. B. einem blassen Normalgrau, das aus 1000 Teilen Zinkweiß mit 1 Teil Kienruß gemischt ist, entspricht) noch kleine Unterschiede der Schwärzung durch das Auge wahrnehmen, bei intensiven Schwärzungen ist dagegen eine solche Schätzung unmöglich.

Zur genauen Bestimmung der Zeitdauer der Einwirkung des Lichtes auf Chlorsilberpapier benutzten Bunsen und Roscoë den „Pendelapparat“, welcher weiter unten beschrieben ist.

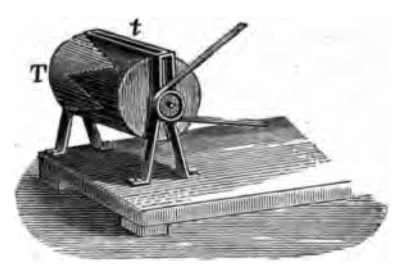


Fig. 20.

Zur Messung des Grades der Schwärzung des Papieres diente ihnen eine rotierende Scheibe mit schwarz und weißen Sektoren, deren Verhältnis zueinander beliebig verändert werden konnte. Indem man $^1/_{10}$, $^2/_{10}$, $^3/_{10}$ usw. der Scheibenoberfläche aus schwarzen Sektoren bestehen läßt, erhält man die entsprechenden Schwärzungen $^1/_{10}$, $^2/_{10}$, $^3/_{10}$ usw. auf der in Rotation versetzten Scheibe, deren mittlerer Teil mit dem zu vergleichenden, durch die Lichtwirkung veränderten Papiere ausgefüllt war.

In Anbetracht der Wichtigkeit dieses Gegenstandes für die Kenntnis der photographischen Kopierverfahren befaßte sich auch Abney später mit Untersuchungen über den Grad der Schwärzung von Silberpapieren im Lichte.[2]) Er belichtete Chlorsilberpapier in einzelnen Feldern allmählich länger und erhielt auf diese Weise Abstufungen der Schwärzung vom bloßen Grau bis Schwarz. Es wurde nun in jeder photographischen Schwärzung das Verhältnis von Weiß und Schwarz numerisch bestimmt. Dies geschah mit dem in Fig. 20 abgebildeten Zylinder, dessen Mantelflächen mit abwechselnden Lagen von einander vollkommen gleichen weißen und schwarzen Papiersektoren überzogen war. Beim raschen Rotieren des Zylinders entstand durch Mischen der zwei Farbentöne der Sektoren, zwischen dem Schwarz auf dem einen Ende und dem Weiß auf dem anderen, eine Reihe von allmählich verlaufenden grauen Tönen, deren Tiefe durch das Verhältnis der auf jeder Leitlinie befindlichen Menge von Weiß und Schwarz ausgedrückt werden konnte. So z. B. entsprach der graue Ton auf der mittleren Leitlinie des Zylinders einem Verhältnis von Weiß zu

---

1) Poggend. Annal. d. Physik. Bd. 117, S. 529.

2) Phot. News. 1877. S. 344.

Schwarz wie 1 : 1, jener auf $^1/_4$ vom schwarzen Ende einem Verhältnis von Weiß zu Schwarz wie 1 : 3.

Der Vergleich von photographischem, im Lichte geschwärztem Papier mit der auf dem Zylinder erhaltenen Tonabstufung geschah durch den Schlitz *t* des Reiters und es ließ sich somit jede photographische Schwärzung durch das Verhältnis von Weiß und Schwarz, welches in dem ihr entsprechenden grauen Farbenton enthalten war, numerisch oder graphisch ausdrücken.

Abney benutzte die durch den rotierenden Zylinder entstehende Skala als Normalskala und bezog die weiße und schwarze Farbe der Sektoren auf zwei Normalfarben, nämlich Zinkweiß und Lampenschwarz, welche nach der von Bunsen und Roscoë angegebenen Methode bereitet waren.

Mittels des vorbeschriebenen Apparates untersuchte Abney beispielsweise die verschiedenen Grade von Schwärzungen, welche durch verschieden lang andauernde Belichtungen und verschiedene Lichtintensitäten auf Chlorsilberpapier hervorgebracht werden. Das gleichförmig präparierte Papier wurde unter einer rotierenden Scheibe belichtet, in welcher ein Sektor derart ausgeschnitten war, daß die Belichtungszeit des empfindlichen Papieres, vom Mittelpunkt der Scheibe an gerechnet, gegen den Umfang zu, in arithmetischer Progression zunahm. Es ist klar, daß die resultierenden Schwärzen durch die mittlere Lichtintensität, welche während der verschiedenen Belichtungszeiten herrschte, hervorgebracht wurden. Aus dem Vergleich der auf den verschiedenen belichteten Streifen erhaltenen Schwärzungen mit den Farbtönen auf dem rotierenden Zylinder (Fig. 20) konstruierte Abney die Kurven der Fig. 21, in welcher die Schwärzungen von vier belichteten Streifen durch deren Verhältnis von Weiß zu Schwarz graphisch dargestellt erscheinen.

Die Ordinaten bedeuten die Menge von Weiß, welche die Schwärzung an der betreffenden Stelle des Streifens enthält; die Abszissen, die Entfernung der verschiedenen untersuchten Stellen vom weißen Ende des Streifens, also die wirkende Lichtmenge. So z. B. liegt der Punkt *p* auf der Kurve *P*, auf 0,32 der ganzen Länge des Streifens vom weißen Ende, und dessen Schwärzung besteht aus 0,48 Weiß und 0,52 Schwarz.

Der Streifen *P* wurde so lange belichtet, bis dessen dunkles Ende nahezu bronzefarbig war; ein Blick auf die Kurve *P* zeigt, daß das Licht das Papier nicht bis zu einer, dem vollständigsten Schwarz entsprechenden Tiefe schwärzen kann. Die Streifen *Q*, *R* und *S* wurden kürzer belichtet, um zu untersuchen, wie weit nun die entsprechenden Kurven in ihrer Krümmung variieren. Aus der Fig. 21 läßt sich ersehen, daß innerhalb der Fehlergrenzen der Beobachtung und der Gleichmäßigkeit des empfindlichen Papieres die Kurven ziemlich genau übereinstimmen. Ein Beweis für diese Übereinstimmung läßt sich erbringen, wenn man beispielsweise aus den Teilstrichen 0,4, 0,7 und 0,85 der Ordinatenachse horizontale Linien zieht, welche z. B. die Kurven *Q* und *S* in den mit *q* und *s* bezeichneten Punkten schneiden. Sind die Kurven untereinander vergleichbar, so muß die Abszisse der Punkte, in welchen die Kurven getroffen werden, einander proportional sein. Vergleicht man *Q* und *S*, so ist für die Kurve *Q* die der Ordinate 0,85 entsprechende Abszisse nahezu 0,30 und die der Ordinate 0,7 entsprechende Abszisse 0,40; für die Kurve *S* sind die korrespondierenden Abszissen 0,61 und 0,78; letztere stehen daher zueinander nahezu in gleichem Verhältnis wie erstere. Ähnliches ließe sich für andere Ordinaten nachweisen, woraus sich ergibt, daß die durch in arithmetischer Progression fortschreitenden Belichtungszeiten sich ergebenden Kurven ähnlich und von bestimmter Krümmung sind. Ein Studium dieser Kurven zeigt ferner, daß, wie es schon Bunsen und Roscoë nachgewiesen, die Schwärzungen durchaus nicht im

Verhältnis zur Dauer der Belichtung zunehmen, sondern daß bei langen und kurzen Expositionen das Dunkelwerden des Papieres langsamer erfolgt als bei mittleren Expositionen, indem im ersten Falle die Kurven flacher, im zweiten Falle steiler sind.

Über Messung der Schwärzung von Silberpapieren und Platinbildern und Bestimmung der von ihnen reflektierten Lichtmengen s. Chapman Jones.[1])

Chlorsilber läßt sich sowohl als Gelatineemulsion, sowie als Kollodiumemulsion verarbeiten und gibt photographische Schichten, welche sich sowohl mit physikalischen als auch mit chemischen Entwicklern hervorrufen lassen. Die Photographie mit Chlorsilber mit chemischer Entwicklung wurde namentlich von Eder und Pizzighelli studiert (s. Bd. III, 5. Aufl. dieses Werkes).

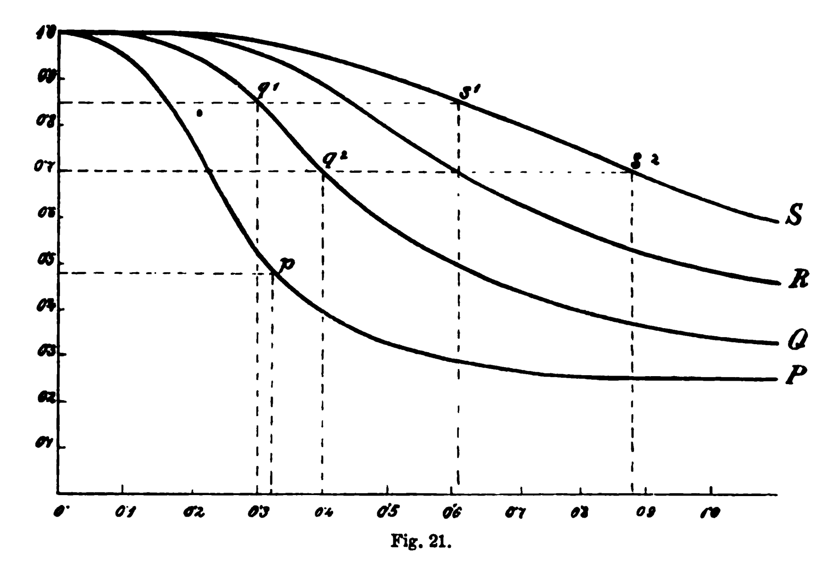


Fig. 21.

Bei Chlorsilbergelatine, wie auch auf Chlorsilberkollodium mit Silberüberschuß, bildet sich, wie auch Guntz[2]) an seinen synthetischen Produkten konstatierte, bei fortgesetzter Belichtung auch Metall, indem nach sehr langer Belichtung die Anlauffarbe in Salpetersäure bis auf einen schwachen Rest verschwindet (Lüppo-Cramer).[3])

Die verschiedenen Chlorsilbermodifikationen verhalten sich analog den Bromsilbermodifikationen (s. d.) und haben nach dem „Reifen" höhere Empfindlichkeit beim chemischen Entwicklungsprozeß, ohne das Bromsilber zu erreichen.

Chlorsilbergelatine reift am besten in stark saurer Lösung bei Chlornatriumüberschuß und Siedetemperatur, ist aber immer noch

---

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1897. S. 370.
2) Phot. Korresp. 1905. S. 283.
3) Ibid. 1903. S. 375.

viel weniger empfindlich als Bromsilbergelatine sowohl bei chemischer als physikalischer Entwicklung (Lüppo-Cramer).[1])

Badet man gereifte Chlorsilbergelatineplatten in 5 prozentiger Bromkaliumlösung, so geht das Chlorsilber in Bromsilber über und es erfolgt bedeutende Empfindlichkeitszunahme (Lüppo-Cramer).[2])

12. Verhalten des Silberphotochlorids gegen farbiges Licht.

Das am Lichte grau angelaufene Chlorsilber (also das, was wir Photochlorid des Silbers nennen) ist geeignet, beim Belichten mit intensivem farbigen Licht die Farben wiederzugeben (Seebeck 1810, Becquerel, Niepce und andere),[3]) [Unterschied von reinem Chlorsilber s. S. 215]. Hierbei handelt es sich höchstwahrscheinlich um die Lichtempfindlichkeit der verschiedenen Reihen variabler Silberphotochloride, welche in veränderlichen Mischungsverhältnissen als feste Lösungen in dem Chlorsilber enthalten sind (s. S. 224). Dieses eigentümliche Verhalten des Silberphotochlorides, die Farben wiederzugeben, führt zu einem seit langem bekannten Verfahren der direkten Photochromie, welche recht hübsche Resultate gibt, aber leider nicht fixierbare Bilder liefert.

Solche Photochromien auf Silberphotochlorid erhält man in ziemlich deutlichen Farbentönen, einerlei, ob man das Photochlorid durch Aussetzen von Chlorsilberpapier ans Licht bis zum Eintreten einer tief violettgrauen Farbe herstellt[4]) oder ob man das Photochlorid synthetisch durch Eintauchen von metallischen Silberplatten in Chlorwasser oder Perchloridlösungen (vgl. S. 220) herstellt[5]) oder ob man die Lichtwirkung auf Chlorsilberpapier mit der reduzierenden Wirkung eines Zinnchlorürbades (Poitevin,[6]) Zenker, Krone, Kopp)[7]) kombiniert.

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1905. S. 59.

2) Ibid. S. 60.

3) Vergl. Eders Gesch. der Phot. 1905. S. 116. — E. Valenta, Die Photographie in natürlichen Farben. 1894. — Zenker, Lehrbuch d. Photochromie. 1868. — Krone, Darstellung der natürlichen Farben. — O. Wiener, Farbenphotographie durch Körperfarben. — Wiedemanns Annal. d. Physik. — Eders Jahrb. f. Phot. 1896.

4) Zur Ausführung dieses Versuches eignen sich die meisten Chlorsilbergelatine- oder -kollodiumpapiere des Handels. Läßt man sie am Lichte dunkel anlaufen und setzt sie hinter farbigen Gläsern mehrere Stunden dem intensiven Sonnenlichte aus, so entstehen annähernd die Farben der Gläser auf der Kopie.

5) Ähnlich wirkt Chlorierung von Silberplatten auf elektrolytischem Wege (vergl. Valenta, Die Photographie in natürlichen Farben mit besonderer Berücksichtigung des Lippmannschen Verfahrens, Halle a. S. 1894). Auch O. Wiener bedient sich in neuerer Zeit solcher Platten.

6) Eders Jahrb. f. Phot. 1893. S. 432.

7) Herstellung Poitevinschen Chlorsilberpapieres: Man badet Rives-Rohpapier in 10proz. Kochsalzlösung zwei Minuten lang, dann eine Minute in 8proz.

Die bei der Photochromie entstehenden Farben faßte man lange Zeit im Sinne der Zenkerschen Theorie[1]) als Schichtenbildungen zufolge stehender Lichtwellen auf, bis Otto Wiener[2]) zeigte, daß (im Gegensatze zu Lippmanns Interferenz-Photochromie) beim farbenempfindlichen Silbersubchlorid die Photochromien bei den Becquerelschen homogenen Schichten von chlorierten Silberplatten zum Teil auf Inteferenzfarben, zum Teil auf Körperfarben beruhe (was Zenker schon 1868 vermutet hatte), während aus auf Papier aufgetragenem pulverigen Seebeckschen und Poitevinschen Chlorsilber[3]) nur sogenannte Körperfarben entstehen.

O. Wiener (a. a. O.) erklärt die Entstehung der natürlichen Farben bei Einwirkung von farbigem Licht auf das Photochlorid des Silbers durch sogenannte Farbenanpassung, z. B. können lichtempfindliche, rot gefärbte Körper von Licht gleicher Farbe nicht zersetzt werden, weil sie Rot nicht absorbieren sondern reflektieren; sind anders gefärbte lichtempfindliche Stoffe da, so werden sie zerstört und nur der rote Körper bleibt übrig. Ist ein schwarzer lichtempfänglicher Stoff, z. B. Silberphotochlorid,[4]) da, welcher als Gemisch verschiedenfarbiger Subchloride gelten kann, so wird rotes Licht alle anderen Farben zerstören, nur Rot nicht. Wenn überhaupt das rote Licht in dem betreffenden Gebilde eine Arbeit leisten kann, so vermag dieselbe nur darin zu bestehen, daß das rote Produkt die Oberhand gewinnt; es fände also ein Ausbleichen des blauen Silberphotochlorides im roten Lichte statt. Nach O. Wiener ist eine Farbenanpassung immer dann möglich, wenn ein lichtempfindlicher Stoff bei der Einwirkung des Lichtes eine Anzahl verschiedener und verschieden gefärbter Zerfallsprodukte liefert, die ihrerseits ebenfalls lichtempfindlich sind. Dann wird bei Beleuchtung mit homogenem Licht schließlich dasjenige der Zerfallsprodukte übrig bleiben, welches das auffallende Licht am besten reflektiert. Denn dieses ist nach Wiener unter diesen Lichtverhältnissen das

---

Silbernitratlösung. Das rasch gewaschene Blatt wird dann in einer Zinnchlorürlösung (1 : 20) dem diffusen Tageslichte ausgesetzt, bis es ziemlich dunkel geworden ist, dann in einer Mischung von 1 Teil konzentrierter Kaliumbichromatlösung und 2 Teilen konzentrierter Kupfervitriollösung gebadet und zwischen Fließpapier aufbewahrt. Es ist gut, das etwa getrocknete Papier vor der Belichtung unter gefärbten Gläsern ein wenig anzufeuchten (O. Wiener, Eders Jahrb. f. Phot. 1896. S. 66).

1) Zenker, Lehrbuch der Photochemie. 1868.

2) Eders Jahrb. f. Phot. 1896. S. 55.

3) Als „Seebecksches Photochlorid" bezeichnet man das im Lichte violettgrün gefärbte Chlorsilberpulver oder -papier.

4) Dies ist allerdings nicht ganz schwarz, sondern dunkel violettgrün oder je nach der Darstellung anders nuanciert.

beständigste. Zur Erklärung der Farbenanpassung stehen nach E. Baur[1]) zwei Wege offen: Entweder findet im beispielsweise roten Licht ein Ausbleichen der andersfarbigen Halbchlorsilberarten statt und ein Zerfall des Chlorsilbers in rotes Halbchlorsilber und Chlor, oder es verwandeln sich im beispielsweise roten Licht alle andersfarbigen Halbchlorsilberarten unmittelbar in die rote Art. Baur hält die zweite Möglichkeit für plausibler. Diese Anschauung führt Baur näher aus und bemerkt, daß dasselbe Resultat auch aus dem Satz von kleinstem Zwange sich ergibt: die Veränderung eines reizbaren Gebildes erfolgt in dem Sinn, daß der Reiz dann kein Reiz mehr ist.

13. Bildsubstanz der mittels Auskopierverfahren hergestellten Silberbilder.

Die durch direkte Schwärzung des Chlorsilbers (bezw. in Chlorsilber und Silbernitrat oder Silbercitrat usw.) im Lichte auftretende Schwärzung besteht (vor dem Fixieren) aus Silbersubchlorid mit mehr oder weniger beigemengtem metallischen Silber. Bei Gegenwart von Eiweiß, Gelatine usw. werden Silbersalze beim photographischen Schwärzungsprozeß teilweise zu metallischem Silber, vielleicht auch nur zu dunklem Silbersuboxyd, oder einer Verbindung von Silbersuboxyd mit organischen Substanzen reduziert (Hardwich, Abney, vgl. Bd. IV, 2. Aufl. dieses Werkes, S. 26). Diese dunklen organischen Silbersuboxyde sollen von Fixiernatron nicht gelöst werden und im photographischen Papierbilde bleiben, während sie von Cyankalium gelöst werden. Das Silbersubchlorid wird aber unter Ausscheidung von metallischem Silber vom Fixiernatron gelöst.

Jedenfalls findet sich nach dem Fixieren in photographisch gesilberten Papierbildern der Hauptmasse nach sehr fein verteiltes metallisches Silber (abgesehen von der hypothetischen Silbersuboxydverbindung), welches chemischen Agentien, Atmosphärilien, Schwefelwasserstoff usw. weit weniger Widerstand leistet, als das durch chemischen oder physikalischen Entwicklungsprozeß hergestellte mehr grobkörnige metallische Silber, wie man es z. B. beim Entwickeln von Bromsilbergelatine oder Bromsilberkollodium erhält.

14. Bromsilber.

Auch das Bromsilber existiert in mehreren Modifikationen, dessen Kenntnis wir Stas[2]) verdanken. Sie spielen insbesondere eine große

1) Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 45, S. 625.
2) Annales de chimie et phys. 1874; Phot. Mitt. 1879. Bd. 16, S. 165.

[redacted]

Rolle bei der Herstellung photographischer Bromsilberemulsionen, insbesondere bei der Fabrikation von Bromsilbergelatineplatten.

Die verschiedenen Zustände des Bromsilbers.

Nach Stas[1]) kommt das Bromsilber in sechs verschiedenen Zuständen (Modifikationen) vor:

1. Im flockigen Zustande: a) im flockig weißen, b) im flockig gelben.
2. Im pulverigen: a) im pulverig intensiv gelben, b) im pulverig perlweißen.
3. Im körnig weißgelben.
4. Im kristallisierten oder geschmolzenen, intensiv rein gelben.

A. Das flockige Bromsilber.

Man weiß, daß flockiges Bromsilber erzeugt wird, wenn man in der Kälte salpetersaures Silber mit löslichen Brommetallen oder Bromwasserstoffsäure, beide in verdünnten Lösungen von 0,5 bis 1 Prozent Gehalt, versetzt. Der käsige Niederschlag ist ganz weiß, wenn man einen Überschuß von Silbersalz anwendet, er ist dagegen tief gelb, wenn man einen Überschuß von Brommetall nimmt. Die weißen oder gelben Flocken zerfallen bald, wenn die Flüssigkeit neutral ist und man dieselbe schüttelt, dagegen nur langsam, wenn die Flüssigkeit sauer ist.

Die weißen und gelben Flocken, jedoch besonders die gelben, backen zusammen, wenn man sie in der Flüssigkeit sich selbst überläßt und nehmen mit der Zeit die Form einer plastischen Masse an von blaßgelber oder stark gelber Farbe, je nach der ursprünglichen Farbe der Flocken. Wenn man diese, nachdem sie den höchsten Grad der Zusammenbackung erreicht hat, sich selbst an der Luft überläßt, so zieht sie sich allmählich zusammen, erhärtet und bildet eine undurchsichtige, harte, klingende Masse, ähnlich wie sie Chlorsilber bei 200° bildet. Das flockige Bromsilber, sowohl das weiße als das gelbe, schwärzt sich sehr schnell selbst in diffusem Lichte, auch im zusammengebackenen Zustande, aber nach seiner Erhärtung wird es am diffusen Lichte nur grünlich. In einer Lösung von essigsaurem Alkali zerfällt das flockige Bromsilber freiwillig.

B. Das pulverige Bromsilber.

Das flockige Bromsilber verwandelt sich in pulveriges, wenn man es heftig mit Wasser schüttelt, und zwar sehr schnell, wenn die Flocken aus neutraler Lösung, und sehr langsam, wenn sie aus saurer Lösung gefällt sind. Zugleich ändert es die Farbe; es geht in einen Zustand feinster Verteilung über. Läßt man es an der Luft bei Lichtabschluß freiwillig trocknen, so zieht es sich zusammen, bleibt aber pulverig und gelbweiß. Bei der geringsten Berührung zerfällt es; erwärmt man es aber nach dem Trocknen, so erhärtet es und nimmt eine gelbe, intensive Farbe an.

Im Breizustande ist es weniger durch das Licht veränderlich als das weiße, flockige Bromsilber, aber bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, ändert es sich viel rascher als das pulverige Chlorsilber (s. S. 204).

C. Das körnige Bromsilber.

Wenn man mit Wasser angerührtes, flockiges oder pulveriges Bromsilber in siedendes Wasser gießt, so verwandelt es sich augenblicklich in einen feinen Staub von außerordentlicher Zartheit, dieses ist das körnige Bromsilber. Man produziert

---

1) Annales de chimie et phys. 1874. (5) Bd. III.

es direkt, wenn man zu einer siedenden Lösung von salpetersaurem Silber 1 : 1000 eine genügende Quantität einer siedenden, sehr verdünnten Lösung von Bromammon gießt. Der körnige Staub, welchen man aus flockigem Bromsilber erhält, ist von einem matten Gelbweiß, während das aus pulverigem Bromsilber oder aus sehr verdünnten Lösungen hervorgehende von einem brillanten Gelbweiß ist. Nach tagelangem Sieden (unter fortwährender Erneuerung des Wassers) verteilt sich das Bromsilber mehr und mehr, bis es schließlich im Wasser suspendiert bleibt und dasselbe milchig macht. In diesem Zustande zeigt das Bromsilber einen brillanten Reflex und setzt sich erst nach sehr langer Zeit ab; nach Abguß der Flüssigkeit erscheint es dann perlweiß. In Berührung mit einer konzentrierten Lösung von Bromammon wird das perlweiße Bromsilber augenblicklich intensiv gelb. Sowohl das matte, als auch das brillante gelbe körnige, als auch das perlweiße bilden höchst lichtempfindliche Körper. Es genügt, sie im Glaskolben 2 oder 3 Sekunden in der blaßblauen Flamme einer Bunsenlampe zu sieden, um sie zu schwärzen. Durch Schmelzung geht das perlweiße Bromsilber in den Zustand des rein intensiv gelben über.

Kolloidales Bromsilber läßt sich in sehr verdünnten Lösungen viel leichter in Form sog. kolloidaler Lösungen herstellen als Chlorsilber. Die Farbe ist dann rein weiß (nicht gelbweiß, wie gewöhnliches Bromsilber) und auch Stas beobachtete die Entstehung weißen Bromsilbers (s. S. 237). Wird das kolloidale Bromsilber (das ähnlich wie Chlorsilber hergestellt wird) mit Elektrolyten (Säuren, Salzen) versetzt, so scheidet es sich flockig als gelbweißes Bromsilber aus (Günther). — Fällt man Silbernitrat mit Chlornatrium bei Gegenwart von viel Gelatine in wässeriger Lösung, so entsteht (falls man die Temperatur niedrig und nahe dem Erstarrungspunkt der Gallerte hält) eine fast durchsichtige Flüssigkeit, welche der Hauptsache nach kolloidales Bromsilber enthält und mit welcher die zu Lippmannscher Photochromie dienenden „kornlosen“ (oder feinkörnigen) Bromsilberplatten hergestellt werden; Erwärmen, Zusatz von Ammoniak usw. führt das kolloidale Bromsilber in das pulverige oder körnige Stassche Bromsilber über. — Badet man kolloidales Bromsilber (in Form von Gelatineemulsionsplatten) in Bromkaliumlösung oder Ammoniak, so wird die Empfindlichkeit erhöht unter Vergrößerung des AgBr-Kornes (Lüppo-Cramer.[1])

Das Bromsilber ist in Wasser nicht ganz unlöslich, sondern 1 Liter Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur circa 0,0001 g Bromsilber.[2]) — Bemerkenswert ist, daß Haloïdsalzüberschuß bei Bromsilber leichter Kristallisation des Kornes bewirkt als bei Chlorsilber, während Ammoniak diese Umwandlung bei Chlorsilber leichter

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1905. S. 60.

2) Kohlrausch und Dolezalek (Beibl. zu d. Annal. der Physik. 1902. S. 144; Eders Jahrb. f. Phot. 1903. S. 412.

[redacted]

bewirkt; das in seinen Komplexsalzen so außerordentlich gut lösliche Jodsilber wird besonders leicht kristallinisch, wenn ein großer Überschuß von Jodsalz verwendet wird, während Ammoniak gar keinen Einfluß nach dieser Richtung zu haben scheint (Lüppo-Cramer).[1])

Außer den von Stas nachgewiesenen Modifikationen macht sich auch bei photographischen Versuchen die Existenz verschiedener anderer Modifikationen geltend. H. W. Vogel unterscheidet blau- und violettempfindliches Bromsilber, je nachdem es aus wässeriger oder aus alkoholischer Lösung gefällt ist. — Bromsilber in Form von Kollodiumemulsion (violettempfindliches) hat das Maximum der Empfindlichkeit (Glasspektrograph) im Violett bei ca. λ 440 Milliontel Millimeter; es ist weniger empfindlich, leichter reduzierbar und besser den Farbensensibilisatoren zugänglich (Vogel). Das blauempfindliche Bromsilber in Form von Gelatineemulsion ist für das Hellblau des Sonnenspektrums besonders empfindlich. Es existiert in kolloidaler, unreifer Form (Mischen von Silbernitrat, Bromkalium und dicklicher, tunlichst kühler Gelatinelösung), ist dann fast kornlos, im durchfallenden Lichte orangerot, aber (im Hervorrufungsverfahren) wenig lichtempfindlich; beim Erwärmen oder nach Zusatz von Ammoniak geht es in feinverteiltes pulveriges Bromsilber von höherer Empfindlichkeit über und erreicht beim andauernden Erwärmen in wässeriger Gelatinelösung sehr hohe Empfindlichkeit, wobei es die Farbe im reflektierten Lichte ins Olivengrüne, im durchfallenden ins Bläuliche ändert (diese Modifikationen sind von Eder genauer angegeben in Bd. III, 5. Aufl. dieses Handbuches). Manchmal sind extrarapide Bromsilberemulsionen kristallinisch (Lüppo-Cramer).

Bromsilber zeigt ein ähnliches Verhalten im Lichte wie Chlorsilber; es färbt sich unter Bromverlust grauviolett. Bromsilber unter Wasser, während 3 Monaten dem Sonnenlichte ausgesetzt, verliert nach Tommasi[2]) 2,3 Prozent Brom; der Rückstand besteht aus einem Gemisch von Silbersubbromid, Silberbromid und metallischem Silber. Aus überschüssiger Silberlösung gefälltes Ag Cl zersetzt sich durchgreifender im Lichte, als das aus Überschuß von Bromidlösung gefällte Ag Br; mit überschüssiger Na Cl-Lösung gefälltes Ag Cl zersetzt sich dagegen langsamer, als das mit überschüssigem Na Br gefällte Ag Br (H. W. Vogel),[3]) [vergl. auch S. 242, Fußnote 1]; es zeigt eine größere Farbenempfindlichkeit als Chlorsilber, gibt aber das

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1905. S. 60.

2) Revue des Sciences phot. 1905. S. 133.

3) Poggend. Annal. d. Physik. Bd. 119, S. 497.

Spektrum nicht mit seinen Farben wieder.[1]) Das geschwärzte Bromsilber gibt nach H. W. Vogel an Salpetersäure kein Silber, nach Lea[2]) dagegen beträchtliche Mengen Silber ab. Wenn auch letzteres tatsächlich der Fall ist, so wird jedenfalls die dunkle Färbung des im Lichte zersetzten Bromsilbers durch Salpetersäure nicht beseitigt, somit ist wahrscheinlich Subbromid vorhanden (Eder).[3])

Auch Waterhouse fand, daß reines Bromsilber, dem vollen Sonnenlichte 5 Minuten lang ausgesetzt, eine grünlich-graue Färbung annimmt, welche durch Salpetersäure nicht zerstört wird und aus welcher Salpetersäure keine Spur Silber auflöst.[4]) Erst nach sehr langer Belichtung bildet sich Silbermetall, welches mit Salpetersäure ausziehbar ist (Eder).

H. Luggin wies nach, daß auch dem reinen Bromsilber selbst bei schwachen Lichtquellen ein nicht unerheblicher Dissoziationsdruck eigen ist.[5])

Bromsilber erweist sich selbst bei — 180° C. noch recht lichtempfindlich und gibt ein latentes, entwicklungsfähiges Lichtbild (Dewar);[6]) nach Abney haben die Platten 30% ihrer ursprünglichen Empfindlichkeit bewahrt. Da man bei dieser enorm niedrigen Temperatur kaum an eine Wechselwirkung zwischen Bromsilber und einem Sensibilisator denken kann, so muß man wohl einen Zerfall des BrAg an und für sich durch Lichtwirkung annehmen (Luggin).[6])

Die im Lichte direkt geschwärzten Bromsilberkollodiumschichten (gewaschenes AgBr) widerstehen ziemlich gut der Einwirkung von Salpetersäure (2 Teile konzentrierte Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 gemischt mit 1 Teil Wasser), während feinzerteiltes metallisches Silber rasch aufgelöst wird (Lüppo-Cramer).[7])

Das im Lichte stark gedunkelte Bromsilber einer Bromsilbergelatinetrockenplatte verliert selbst bei längerem Kochen mit konzentrierter Salpetersäure seine dunkle Farbe nicht (Lüppo-Cramer).[8])

Bromwasser, Chlor, Perchloride und Perbromide, Merkurisalze, Ferrisalze usw. wirken der Schwärzung des Bromsilbers im Lichte entgegen.

Das Bromsilber schwärzt sich im Lichte viel schneller und durchgreifender, wenn man Silbernitrat, -citrat oder dgl. beimengt, oder Sulfite, Nitrite,[9]) Hydrochinon,

1) Vergl. das normale Chlorsilber S. 215.

2) Sill. Amer. Journ. [3] 15, S. 189.

3) Diese Angabe Eders ist bereits in den älteren Auflagen dieses Werkes enthalten und wurde später von anderer Seite bestätigt.

4) Eders Jahrb. f. Phot. 1900. S. 83.

5) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1894. Bd. 14, S. 385.

6) Ibid. 1897. Bd. 23, S. 616.

7) Phot. Korresp. 1901. S. 164 und 351.

8) Ibid. 1901. S. 164.

9) Vergl. Eders Jahrb. f. Phot. 1896. S. 436; Andresen (Phot. Korresp. 1898. S. 504).



Pyrogallol oder andere bromabsorbierende Körper, welche ähnlich wie beim Chlorsilber als chemische Sensibilisatoren wirken; es erreicht aber in der Regel an Intensität der Schwärzung (nach dem Fixieren) nicht das Chlorsilber.

Wird eine gewöhnliche Bromsilbergelatinetrockenplatte 2 Minuten lang in 2proz. Lösung von Natriumnitrit gebadet und getrocknet, so läuft sie im diffusen Tageslichte in wenigen Minuten viel stärker an als ungebadete Platten in mehreren Stunden direkten Sonnenlichtes. Sehr hübsch läßt sich die Wirkung des Nitrits bei „mikroskopisch dünn“ gegossenen Schichten verfolgen. Während reine Bromsilbergelatineschichten auch nach längster Belichtung bei mikroskopischer Betrachtung keine Veränderung des einzelnen Korns mit Sicherheit erkennen lassen, zeigt sich bei den imprägnierten Schichten bald vom Rande ausgehend ein Dunkelwerden des Korns, das immer weiter fortschreitet. Nach etwa einer Stunde Belichtung im Tageslichte zeigt sich das ganze Korn geschwärzt, das ursprüngliche (kristallinische) Bromsilberkorn erscheint dabei vielfach zerrissen, wohl eine Folge der kleinen Bromexplosionen in seinem Innern. Hierbei bewirkt die Gegenwart der Sensibilisatoren (Nitrit) in der Schicht nur eine quantitativ veränderte Bromabspaltung, es bildet sich nicht etwa anstatt des Subbromids Metall, da auch die unter Nitrit erhaltene Schwärzung durchaus widerstandsfähig gegen konzentrierte Salpetersäure ist (Lüppo-Cramer.[1])

Eine in 3proz. Zinnchlorürlösung getauchte Bromsilbergelatineplatte wird nach dem Trocknen durch direkte Lichtwirkung rasch geschwärzt, und das Lichtbild widersteht dem Fixiernatron; Oxalate befördern wohl auch die direkte photochemische Schwärzung des Bromsilbers, aber das dunkle Lichtbild verschwindet fast ganz in Fixiernatronlösung (Namias).[2])

Der lichtempfindlichste Körper, welchen wir bis jetzt kennen, ist Bromsilbergelatineemulsion mit chemischer Entwicklung, welche in Form von „Rapidplatten“ mit einer Belichtung von 0,1, ja sogar 0,02 Meter-Kerzensekunden entwicklungsfähige Lichtbilder gibt, während Chlorsilbergelatine und insbesondere Jodsilbergelatine mit chemischer Entwicklung viel unempfindlicher sind; merkwürdigerweise übertrifft Bromsilber, bei Gegenwart von ein wenig Jodsilber oder mit diesem emulsioniert, das reine Bromsilber an Empfindlichkeit. Schließlich sei erwähnt, daß das Chlorsilber beim direkten Schwärzungsprozeß wohl nicht an Empfindlichkeit, aber nach länger dauernder Belichtung an Kraft der Lichtbilder das Brom- und Jodsilber übertrifft. Man sieht also, daß die Lichtempfindlichkeit der verschiedenen Silberhaloidsalze je nach der Natur des Entwicklungsprozesses oder der direkten Schwärzung im Lichte variiert.

Bromsilber, mit überschüssigem, löslichem Bromid erzeugt, in Gelatine emulsioniert und gewaschen, wird am Lichte rasch grau, ohne eine intensive Schwärzung bei fortdauernder Belichtung zu erreichen. Mitunter sind sehr feinkörnige (dem kolloidalen Bromsilber sich nähernde) Bromsilbergelatineplatten aber beim direkten photographischen Schwärzungsprozeß lichtempfindlicher als sogenannte „Rapidemul-

1) Phot. Korresp. 1903. S. 97; 1905. S. 375.

2) Ibid. 1905. S. 156.

sionen", welche letztere aber beim Hervorrufungsprozeß als weitaus lichtempfindlicher sich erweisen. Solche Bromsilbergelatinetrockenplatten sind für den photographischen Auskopierprozeß unverwendbar, und selbst die sogenannten chemischen Sensibilisatoren (Nitrite, Sulfate usw.) bewirken nur eine mäßige Erhöhung des photochemischen Schwärzungsprozesses.

Bromsilber erweist sich in der Regel bei den verschiedenartigsten photographischen Prozessen in höherem Grade lichtempfindlich (es besitzt einen entschieden kleineren Schwellenwert) als das Chlor- und Jodsilber. Dies gilt sowohl für den direkten Schwärzungsprozeß als auch für den photographischen Entwicklungsprozeß des latenten Lichtbildes, ebensowohl für physikalische als für chemische Entwicklung.

Das Bromsilber (auf Papier im Badeverfahren gefällt) beginnt sich im Lichte merklich schneller direkt grau zu färben als Chlorsilber, ebenso wenn man beide bei Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat oder überschüssigem Haloidsalz (KBr, respektive NaCl) vergleicht;[1]) weil aber das Chlorsilber bei Gegenwart überschüssiger Silberoxydsalze sich bei längerer Lichtwirkung intensiver schwärzt und an Kraft der Schwärzung bald das Bromsilber und das Jodsilber überholt, wird das Chlorsilber bei der Fabrikation von photographischen Auskopierpapieren bevorzugt (s. S. 239).

Auch bei den verschiedenen photographischen Negativverfahren mit physikalischer oder auch mit chemischer Entwicklung ist das Bromsilber merklich empfindlicher als das Jodsilber oder das Chlorsilber. Dies gilt für den sog. nassen Kollodiumprozeß (Baden von Bromkadmiumkollodium in 10prozentiger Silbernitratlösung, Belichten und Entwickeln durch Übergießen mit angesäuerter Eisenvitriollösung); setzt man für das Bromsilber die relative Empfindlichkeit im Tageslichte = 1, so ist sie für analog präparierte Jodkollodiumplatten ungefähr = $^3/_4$ bis $^1/_2$. Dagegen übertreffen Gemische von Bromsilber mit der 5 bis 7fachen Menge Jodsilber im nassen Kollodiumbadeverfahren die Empfindlichkeit des reinen Bromsalzkollodiums ungefähr um das $1^1/_2$fache. Deshalb verwendet man in der photographischen Praxis das weich und empfindlicher arbeitende Jodbromkollodium lieber als das weniger empfindliche und zu Schleiern neigende Bromkollodium; das reine Jodsalzkollodium ist trotz seiner merklich geringeren Lichtempfindlichkeit in Reproduktionsanstalten für Aufnahme von Strichzeichnungen beliebt, weil es klare und kräftige Negative gibt. Es ist bemerkenswert, daß die größere Lichtempfindlichkeit des Jodbromkollodiums im nassen Verfahren mit physikalischer Entwicklung (Eisenvitriol) namentlich bei geringen Lichtintensitäten viel deutlicher hervortritt als bei sehr heller Beleuchtung. — Auch mit chemischer Entwicklung ist sowohl Bromsilberkollodiumemulsion als Gelatineemulsion empfindlicher als Jodsilberemulsion, selbst wenn man letzteres wegen seiner schwereren Reduzierbarkeit mit sehr starken Entwicklern behandelt (Lüppo-Cramer); auch bei Gelatineemulsion ist das Gemisch von Jod- und Bromsilber (mit 1 bis 10 Prozent AgJ) lichtempfindlicher mit chemischen Entwicklern als Bromsilber allein (Analogie mit der

1) Zur Prüfung der Lichtempfindlichkeit von Chlorsilber usw. auf Papier tränkt man Rivespapier mit Chlornatriumlösung (3 g NaCl pro 100 ccm Wasser) während 5 Minuten, trocknet das Papier an der Luft, läßt auf 10prozentiger Silbernitratlösung 2 Minuten schwimmen und trocknet; es hält sich 24 Stunden lang. In analoger Weise wird Jod- und Bromsilberpapier hergestellt. Prüft man die Lichtempfindlichkeit dieser Papiere mit einem Röhrenphotometer bei diffusem Tageslicht und setzt die Empfindlichkeit des Chlorsilberpapieres (Beginn der Schwärzung) = 1, so ist die Empfindlichkeit des Jodsilbers = 2, jene des Bromsilbers = 5 bis 6; annähernd dieselbe Relation bleibt, wenn man aus den Papieren das überschüssige Silbernitrat auswäscht (Eder).

[redacted]

physikalischen Entwicklung von Jodbromsilber). Gemische von Chlorsilber- und Bromsilbergelatine stehen an Empfindlichkeit zwischen ihren Komponenten.

Stellt man Jodbromsilber durch Baden von gemischten Lösungen von Jod- und Bromkadmium in Kollodium und Baden in Silbernitratlösung her (nasses Kollodiumverfahren), so bleiben sowohl AgJ als AgBr in ihrem spezifischen Verhalten gegen das Sonnenspektrum erhalten, so daß es den Anschein hat, als ob beide nebeneinander in ihrer chemischen Individualität bestehen bleiben.[1]) Ebenso zeigen Gemische separat hergestellter AgJ- und AgBr-Gelatineemulsion gleichfalls getrennte Empfindlichkeitskurven, so daß man an mechanische Gemische glauben muß; erwärmt man aber wässerige Gemische beider, so verschwimmen die getrennten Kurven und geben eine neue geschlossene Empfindlichkeitskurve, so daß wahrscheinlich eine chemische Verbindung von Jodbromsilber vorliegt.

Die photographischen Eigenschaften des Bromsilbers (bei der Entstehung des latenten Lichtbildes) werden in erster Linie durch eine Änderung der Modifikation (s. S. 236), dann aber auch durch Behandlung mit fremden Stoffen verändert, selbst wenn man diese wieder sorgfältig auswäscht. Es können bromabsorbierende Stoffe das Bromsilber selbst so verändern, daß die Lichtempfindlichkeit steigt, während Halogene (Brom, Chlor, Jod) oder sauerstoffzuführende Körper die Empfindlichkeit verringern (Lüppo-Cramer).[2])

Bromsilberkollodiumemulsionsplatten (gewaschenes AgBr) unter Glyzerin schwärzen sich am Lichte, wobei Brom abgespalten und von Glyzerin gebunden wird (Lüppo-Cramer).[3])

Bromsilbergelatineemulsion wird in Form von Gallerte beim Belichten im Sonnenlichte schwerer löslich in Wasser; auch trockene Emulsion wird beim mehrstündigen Besonnen schwerer löslich (Schumann). (S. Bd. III. 5. Aufl. S. 106.) Man hat diese Erscheinung mit Unrecht zur Erklärung der Solarisationserscheinungen heranzuziehen versucht (s. d.). — Über den Einfluß der Diffusionsgeschwindigkeit des Entwicklers in Bromsilbergelatineschichten als Ursache des verschiedenen Resultates bei normaler bezw. rückseitiger Belichtung der Platte siehe Lüppo-Cramer in Eders Jahrb. f. Phot. 1902. S. 59.

Strukturänderung von Bromsilbergelatine durch Lichtwirkung. Eine dem Sonnenlichte längere Zeit ausgesetzte Platte ergibt im Fixierbade ein ganz feines Matt. Gut gewaschen und getrocknet, können solche Platten als Mattscheiben dienen. Es ist das eine Verwendung für verschleierte Platten.[4])

15. Silberphotobromid.

Das im Lichte geschwärzte Bromsilber hat Brom verloren: das bromärmere Produkt ist eine Art Silbersubbromid oder Silberphotobromid;[5]) analog der betreffenden Chlorsilberverbindung (s. S. 228).

---

1) Z. B. bleibt das schmale scharfe Jodsilbermaximum im Blauviolett beim nassen Jodsilberkollodium erhalten.

2) Phot. Korresp. 1901. S. 220.

3) Ibid. 1901. S. 351.

4) Jahrb. f. Phot. 1902. S. 462.

5) Besonders studiert von Carey Lea, sowie Günther und Heyer.

Luther unterzog das Bromsilber einer ähnlichen Untersuchung, wie das Chlorsilber (s. S. 213), und fand, daß das direkte im Lichte geschwärzte photographische Bild auf Bromsilber bei Abwesenheit organischer Substanzen wahrscheinlich aus Silbersubbromid (Ag_2Br) besteht (analog dem Silbersubchlorid Ag_2Cl).

Gegenwärtig hält man auch das Silberphotobromid für eine feste Lösung von Halbbromsilber (Ag_2Br) in Bromsilber ($AgBr$), wobei ähnliche Schlußfolgerungen gelten wie beim Photochlorid.

Carey Lea stellt das „Photobromid des Silbers" auf rein chemischem Wege durch Eintragen von Silbernitratammoniak zu Eisenvitriol und Natriumkarbonatlösung und Zusatz von Bromkalium her;[1] das purpurfarbige Produkt enthält über 7 % Silbersubbromid.

Hübsch purpurrot gefärbtes Leasches Photobromid des Silbers erhält man in folgender Weise: 3 g Silbernitrat werden in 100 ccm Wasser gelöst und mit Ammoniak bis zum Wiederauflösen des Niederschlags versetzt. Diese ammoniakalische Silberlösung wird in einer Lösung von 6 g Eisenvitriol in 100 ccm Wasser gegossen, dann werden 2 g reines Ätznatron gelöst, in 25 ccm Wasser zugesetzt und nach kurzer Zeit $2^1/_2$ g Bromkalium gelöst in wenig Wasser zugesetzt. Dann wird mit verdünnter Schwefelsäure schwach sauer gemacht, gewaschen und der Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure (1,36 spez. Gew.) fünfmal gewaschen.[2])

Es entstehen häufig durch Einwirkung von Reduktionsmitteln auf Bromsilber bräunlich gefärbte Produkte, welche äußerlich dem Photobromid ähnlich sind, aber aus metallischem (kolloidalem?) Silber bestehen. Man kann sie aber leicht durch Hinzufügen von Salpetersäure erkennen, welche aus einer solchen braunen Mischung des metallischen Silbers und Bromsilbers rasch das Silber löst, während sie auf das Photosalz keine Wirkung hat (Carey Lea).[3])

Guntzsches Silbersubbromid (Ag_2Br) läßt sich ähnlich wie Silbersubchlorid (s. d.) herstellen. Auch hier löst Salpetersäure etwa die Hälfte des Silbers, indem dabei die ursprünglich graugrüne Farbe bestehen bleibt.

Lüppo-Cramer sucht Silbersubbromid durch Umsetzung von Quecksilberbromür mit Silbernitrat herzustellen,[4]) ferner synthetisch aus kolloidalen oder kornlosen Emulsionen von Silber in Kollodium und Zusatz von Brom;[5]) er erhielt Silbersubbromide von der annähernden Formel Ag_4Br_3, welche recht beständig gegen konzentrierte

1) Phot. Korresp. 1887. S. 344.
2) Meldola, Chem. of Phot. 1891. S. 69.
3) Phot. Korresp. 1887. S. 344.
4) Ibid. 1901. S. 164.
5) Ibid. 1901. S. 355

[redacted]

Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) waren, während andere Subbromide (z. B. das sich der Formel Ag_2Br nähernde) von Salpetersäure zerstört wurden.

Auch Heyer[1]) suchte Silbersubbromid durch Synthese aus feinverteiltem metallischen Silber und unterbromigsauren Salzen u. dergl. herzustellen. Bei der Umsetzung von Silbersubfluorür und Phosphortribromid erhält er (analog dem Guntzschen Verfahren für Silbersubchlorid) ein graugrünes Silbersubbromid (Ag_2Br), welches im Lichte dunkler zu werden scheint. Salpetersäure löst ungefähr (nicht ganz) die Hälfte des Silbers heraus, aber es bleibt ein beständiger Rest von der ursprünglichen graugrünen Farbe (welcher wahrscheinlich der charakteristische Bestandteil des Silberphotobromids ist).

O. Vogel[2]) glaubte das hypothetische Silbersubbromid (Ag_2Br) durch Einwirkung von Silbernitrat auf Kupferbromür (Cu_2Br_2) herstellen zu können. Aber diese Produkte sind jedenfalls mit dem auf photographischen Schichten durch Lichtwirkung entstehenden dunklen Produkte (Subhaloide) nicht identisch, weil Salpetersäure sie rasch in sich lösendes Silber und zurückbleibendes Bromsilber spaltet und Schlämmen mit Wasser die Anreicherung des Silbers ermöglicht.[3]) Auch gegen photographische Entwickler scheint es sich anders zu verhalten, als die Photochloride. Auch Waterhouse hält die O. Vogelschen Produkte für ein Gemenge von Bromsilber und metallischem Silber.[4])

Rotes Silberphotobromid wird am Lichte rasch dunkler. Wird rosenfarbiges Photobromid und gewöhnliches weißes Bromsilber nebeneinander gedämpftem diffusen Tageslichte ausgesetzt, so wird das gewöhnliche Bromsilber (wenn es mit einem Überschuß von Bromalkali gefällt war) wohl dunkler werden, aber sehr langsam, während das Photobromid diese Veränderung augenblicklich zeigt (Carey Lea).[5])

Wenn man das Leasche Silberphotobromid dem Sonnenspektrum exponiert, so dunkelt es viel rascher als das Photochlorid, jedoch ist ersteres kaum geeignet, die natürlichen Farben wiederzugeben, was bei letzterem sehr leicht geschieht (Carey Lea).[6])

Wenn man rotes Photobromid dem Tageslichte aussetzt, wird es sofort dunkler. Eine vergleichende Exposition mit dem korrespondierenden Photochlorid zeigt ein überraschendes Resultat. Lange bevor man im Chloride eine Veränderung wahrnimmt, erscheint im Bromide schon ein positives Bild; wenn man aber die beiden dann mit einem Entwickler behandelt, zeigt das Chlorid, auf welchem früher nichts zu sehen war, rasch ein kräftiges positives Bild, während das Bromid, welches ein positives Bild zeigt, ein Negativ entwickelt. Jodsilber verhält sich wie Chlorsilber (Carey Lea).[6])

---

1) Heyer, Untersuch. über das hypothetische Silbersubchlorid. 1902. S. 33.

2) Phot. Mitt. Bd. 36, S. 344; Eders Jahrb. f. Phot. 1900 S. 533

3) Emszt (Zeitschr. f. anorgan. Chemie. Bd. 28, S. 346; Eders Jahrb. f. Phot. 1902. S. 461).

4) Eders Jahrb. f. Phot. 1900. S. 533.

5) Phot. Korresp. 1887. S. 346.

6) Ibid. 1887. S. 346 und 349.

Das Photobromid des Silbers ist weniger beständig als das Photochlorid (Carey Lea),[1] ist letzterem aber in seinem Verhalten analog.

Das Photochlorid des Silbers leistet der Salpetersäure besser Widerstand als das Photobromid (Günther).

Saures Ferrisulfat verändert das Photobromid in der Kälte nicht, wohl aber entsteht beim Kochen normales Bromsilber (Lea). Ammoniak greift Silbersubbromid schwieriger an als Silbersubchlorid, dagegen wird es von Fixiernatron rasch unter Ausscheidung von Silber gespalten.

16. Jodsilber.

Auch beim Jodsilber finden sich ähnlich wie beim Brom- und Chlorsilber verschiedene Modifikationen, welche Stas beschrieb.[2]

Jodsilber zeigt ein abweichendes Verhalten, indem es sich nur dann im Lichte bräunt (grünlichgrau färbt), wenn es aus überschüssiger Silbernitratlösung gefällt war, nicht aber im geringsten, wenn es aus Jodkaliumüberschuß erzeugt war (Schnauß).[3] Diese letztere Angabe ist nicht vollkommen zutreffend, weil das Jodsilber auch in diesem Falle im Sonnenlichte etwas dunkler wird; Jodwasserstoff hemmt aber die Färbung des Jodsilbers in hohem Grade (Eder). Es läßt sich das Entweichen von Jod während oder nach dessen Dunkelfärbung im Lichte nicht nachweisen (H. W. Vogel), selbst in der Wärme nicht (Schultz-Sellack),[4] während das Entweichen von Chlor und Brom aus belichtetem Chlorsilber und Bromsilber mit Jodkaliumstärkepapier nachweisbar ist. Säuren verzögern die photochemische Färbung bedeutend; Salpetersäure (d = 1,2) bleicht das gebräunte Jodsilber, ohne aber Silber aufzulösen, ebenso stellt Jodkalium die Farbe wieder her; Gegenwart von jodabsorbierenden Substanzen, wie Höllenstein, Tannin, arsenigsaurem Natron usw. befördern die Zersetzung im Lichte energisch, indem sich wahrscheinlich ein Subjodid bildet (H. W. Vogel).[5]

Von den Silberhaloidsalzen (AgCl, AgBr, AgJ) färbt sich Jodsilber am Lichte am wenigsten; es bleibt selbst nach sehr langer Belichtung noch ziemlich hell.

Jodsilber verliert weder in trockenem noch feuchtem Zustand selbst nach dreimonatlicher Bestrahlung im direkten Sonnenlichte wägbare Mengen von Jod.[6] — Bei Gegenwart von Silbernitrat färbt sich Jodsilber auf Papier etwas schneller als Chlor-

1) Phot. Korresp. 1887. S. 301.
2) Annal. d. chim. et physique. 1874. Bd. 3.
3) Archiv d. Pharm. Bd. 74, S. 1, Phot. Archiv. 1860, S. 115.
4) Poggend. Annal. Bd. 143, S. 439.
5) Ibid. Bd. 119, S. 497; Bd. 125, S. 329.
6) Tommasi, Revue de sciences phot. 1905. S. 133.



silber analoger Präparation, aber die Färbung ist sehr blaß und schreitet bei weiterem Belichten bei weitem nicht so kräftig vor als bei Brom- und noch viel weniger als beim Chlorsilber; mit überschüssigem Jodkalium präpariert verläuft der direkte Schwärzungsprozeß selbst in intensivem Lichte außerordentlich träge.

Den Umstand, daß reines Jodsilber sich am Lichte viel weniger als Chlor- und Bromsilber schwärzt, bringt H. Luggin mit dem niedrigeren Gleichgewichtspotentiale des Jodsilbers (das auf Grund photoelektrischer Erscheinungen bestimmt wurde) in Zusammenhang, das nämlich niedriger als bei Chlor- und Bromsilber ist; es liegt bereits unter dem Potential, das eine unbelichtete Silberelektrode in einer Jodkaliumlösung annimmt, zu der der Sauerstoff der Atmosphäre Zutritt hat; deshalb bedarf das Jodsilber nach Luggin eines Sensibilisators (z. B. Silbernitrat), damit Jodsilber im Lichte durchgreifender zerfallen kann.[1])

Trotzdem das Jodsilber im Lichte nicht stark geschwärzt wird und jedenfalls nur eine geringe Photolyse erleidet, so wird es doch hierbei chemisch zersetzt; auch nach Untersuchungen von H. Scholl über die photoelektrischen Erscheinungen des feuchten Jodsilbers wird beim Belichten dasselbe chemisch gespalten.[2]) Nach Scholl ist bei der photochemischen Veränderung des Jodsilbers die Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft wichtig.[3])

Während Bromsilber und Chlorsilber beim Belichten unter Wasser dieses sauer machen (sekundäre Bildung von HBr, HCl), bleibt beim Belichten von Jodsilber unter Wasser dieses neutral.

Die photochemische Zersetzung des Jodsilbers ist ein umkehrbarer Prozeß (Eder).[4]) (Siehe S. 39.)

Bekanntlich schwärzen sich feuchtes Brom- und Chlorsilber im Lichte, indem elementares Brom und Chlor abgespaltet wird und dunkles Subhaloid entsteht. Das zufolge Lichtwirkung abgespaltene Brom und Chlor entweicht aus dem bindemittelfreien Brom- und Chlorsilber und kann bei kräftiger Insolation nach wenigen Minuten durch Jodkalium-Stärkepapier nachgewiesen werden oder findet sich im Wasser, z. B. als Chlorwasser, Salzsäure usw., wieder vor. Nicht so beim Jodsilber: dieses wird auch im Lichte dunkler und bildet aller Wahrscheinlichkeit nach gleichfalls ein Subjodid des Silbers, aber es ist nicht möglich, dampfförmiges oder sonst irgendwie freies Jod aufzufinden, was schon H. W. Vogel,[5]) Schultz-Sellack[6]) und Carey Lea beobachteten. Vogel konnte sich keine Rechenschaft über den Verbleib des frei gewordenen Jods geben; er dachte wohl an die Bildung eines „Superjodürs“, welche wirklich anzunehmen er sich aber nicht entschließen konnte.

Trotzdem kann man nach Eder die Annahme, daß eine Vereinigung des Jods mit dem unzersetzt gebliebenen Jodsilber stattfindet, nicht abweisen, und Carey

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 1897. Bd. 23, S. 611.

2) Annal. d. Physik. (4) Bd. 16, S. 193; Chem. Zentralbl. 1905. I, S. 919.

3) Wiedem. Annal. d. Physik. 1899. Bd. 68, S. 149; 1905. Bd. 16, S. 193.

4) Eders Jahrb. f. Phot. 1905. S. 88.

5) H. W. Vogel, Über das Verhalten des Chlorsilbers, Bromsilbers und Jodsilbers im Lichte. 1863.

6) Poggend. Annal. Bd. 143, S. 439.

Lea[1]) machte sehr bemerkenswerte Versuche zur Stütze dieser Theorie. Er beobachtete, daß frisch gefälltes Jodsilber beim Schütteln mit ein wenig Jodlösung die Entfärbung des Jodwassers veranlaßt und das Jod hartnäckig festhält; er vermutet, daß diese Reaktion sich beim Dunkelfärben des Jodsilbers im Lichte vollziehe und hierbei das Jod am Entweichen hindere. Mittlerweile ist von Schmidt[2]) die Existenz eines Silbertrijodids (AgJ_3) nachgewiesen worden.

Unter dieser Annahme könnte man die Dissoziation des Jodsilbers unter dem Einflusse des Lichtes durch folgendes Reaktionsschema ausdrücken:

$$5\,AgJ \underset{\text{im Dunkeln}}{\overset{\text{im Lichte}}{\rightleftarrows}} 2\,Ag_2J + AgJ_3,$$

d. h. wir nehmen hypothetisch die Spaltung in Silbersubjodid und Silbertrijodid an.

Das Silbertrijodid ist keine sehr beständige Verbindung; es wird einen Teil des Jods wieder an das Silbersubjodid abgeben, wenn der Zwang der Lichtwirkung aufhört.

In der Tat beobachtet man, daß Jodsilber (bei Abwesenheit von Silbernitrat) schon bei Jodsilber-Daguerreotypplatten ein baldiges freiwilliges Zurückgehen des latenten Lichtbildes im Finstern aufweist, welchen Prozeß Feuchtigkeit beschleunigt. Waterhouse fand ein Ausbleichen der direkt im Lichte angelaufenen Daguerreotypplatten durch Wasser, und Lüppo-Cramer stellte in seinen neuerlich angestellten gründlichen Versuchen mit Jodsilbergelatine-Emulsion fest, daß sich derartige Jodsilbergelatine-Trockenplatten (gewaschenes AgJ) nach mehrstündiger Einwirkung des Sonnenlichtes dunkel färben, aber durch Befeuchten mit Wasser momentan ausbleichen. Auf solchen Jodsilberplatten wird Feuchtigkeit auch schädlich auf das latente Bild, befördert also die Rückläufigkeit des oben gegebenen Reaktionsschemas.

Auch diese Erscheinung läßt sich ganz gut mit dem von Eder[3]) aufgestellten Reaktionsschema der photochemischen Dissoziation des Jodsilbers in Einklang bringen, da diese die Sonderstellung der Lichtreaktion des Jodsilbers befriedigend zum Ausdruck bringt.

Jodsilber spielt im nassen Kollodiumverfahren mit physikalischer Entwicklung eine große Rolle für die Reproduktionsphotographie (s. S. 242).

Jodsilbergelatine ist aber für den chemischen Entwicklungsprozeß in der Photographie wenig brauchbar; sie ist viel weniger lichtempfindlich als Bromsilbergelatine und wird durch „Reifungsprozesse" (Behandeln mit Ammoniak), welche das Bromsilber so stark beeinflussen, kaum verändert, dagegen wirkt Kochen mit überschüssigem Jodkalium förderlich auf die Empfindlichkeit der Jodsilbergelatine (mit Hervorrufung) und macht das AgJ-Korn kristallinisch (Lüppo-Cramer).[4])

---

1) Phot. Korresp. 1887. S. 348.

2) Zeitschr. f. analyt. Chemie. Bd. 9, S. 418.

3) Eders Jahrb. f. Phot. 1905. S. 88.

4) Eders Jahrb. f. Phot. 1903. S. 40; 1905. S. 62. — Jodsilber in Form von Gelatineemulsion braucht zur chemischen Entwicklung des latenten Bildes viel stärkerer Reduktionsmittel als Bromsilber; trotzdem bleibt es selbst nach dem „Reifen"



Die chemischen Sensibilisatoren (Silbernitrat, Kaliumnitrit, Ferrocyankalium) sind bei Jodsilber (besonders bei ungereiftem) wirksam. Unreifes Jodsilber in Form von Gelatineemulsion ist mit physikalischer Entwicklung dreimal empfindlicher als unreifes (kolloidales) Bromsilber (Gegensatz zum gereiften Bromsilber!), während Jodbromsilber wieder viermal empfindlicher als Jodsilber ist (Lüppo-Cramer).[1]

Dagegen ist gereifte Bromsilbergelatine mit chemischer Entwicklung viel empfindlicher als Jodsilbergelatine; auch im nassen Kollodiumprozeß (Badeverfahren) ist das Bromsilber mit physikalischer Entwicklung empfindlicher als Jodsilber. Jodsilber-Kollodiumemulsion hat überhaupt keine praktische Verwendung gefunden.

Wird bindemittelfreies Jodsilber (durch Behandeln eines Glas-Silberspiegels mit alkoholischer Jodtinktur) belichtet, so läßt sich das latente Lichtbild sofort entwickeln; nach mehreren Tagen aber verschwindet es völlig (Carey Lea);[2] es wird nämlich das im Licht abgespaltene Jod vom Jodsilber festgehalten und geht im Finstern allmählich wieder zum Subjodid zurück, um normales Jodid zu bilden.[3])

Carey Lea stellte ein Silberphotojodid analog dem Photochlorid des Silbers her und zwar durch Behandlung von frisch gefälltem, sehr feinkörnigem Silber mit einer Lösung von viel Jod in Kalilauge; das Photojodid ist purpurfarbig, wird selbst von Salpetersäure viel leichter zerstört als das Photochlorid oder Bromid, so daß man das Silber nur mit sehr verdünnter heißer Salpetersäure entfernen kann. Jodkalium zerstört das Photojodid sofort unter Bildung von gelbem Jodsilber.

---

weniger lichtempfindlich als dieses; es fixiert sich auch viel schwieriger als AgBr in Fixiernatron, dagegen rascher in Cyankaliumlösung; am besten dient eine Lösung von 1 Teil Cyankalium, 2 Teilen Natriumsulfit und 20 Teilen Wasser (Lüppo-Cramer). Vergl. Lüppo-Cramer, Zur Photochemie des Jodsilbers (Eders Jahrb. f. Phot. 1903. S. 40); er fand, daß Jodsilbergelatineemulsion viel schlechtere photographische Eigenschaften besitzt als Bromsilbergelatine, was auch andere angegeben hatten (s. Bd. III dieses Werkes). — Jodsilbergelatine ist gegenüber gewöhnlichem Tageslicht sehr wenig empfindlich. Dr. V. Schumann fand, daß die Exposition von $^1/_{500000}$ Sekunde mittels eines Flaschenfunkens eine intensive Wirkung ergab, ebenso wirkten die brechbarsten Aluminiumstrahlen bis zur Wellenlänge $\lambda = 1852$ in auffallender Weise. Jodsilber ist also ein lichtempfindlicher Stoff, welcher im gewöhnlichen Lichte indifferent ist, während er von den brechbarsten Strahlen rasch einen entwicklungsfähigen Eindruck nimmt (Phot. Archiv. 1896).

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1905. S. 65.

2) Phot. Korresp. 1887. S. 348.

3) Carey Lea faßte diese Reaktion anfänglich als Beweis für die physikalische Lichttheorie auf, erkannte aber 1887 (a. a. O.) die chemische Dissoziation des Jodsilbers beim Belichten.

Über das beim Lösen von Jodsilber in Silbernitrat entstehende Doppelsalz $AgJ \cdot 2AgNO_3$, welches bekanntlich im Negativsilberbade sich bildet, stellte K. Hellwig Untersuchungen an.[1]) Es zerfällt mit Wasser in Jodsilber und Silbernitrat; in einer Silbernitratlösung löst es sich jedoch ohne Zersetzung; es bildet komplexe Formen, wie von Hellwig nachgewiesen wurde. Das feste Jodsilber-Silbernitrat ist etwas lichtempfindlich, bleibt jedoch im Jodsilberkollodiumverfahren mit Eisenvitriolentwicklung an Empfindlichkeit hinter dem nassen Jodsilber, das unter starker Silbernitratlösung belichtet wird, stark zurück, weshalb die eingetrockneten, mit Jodsilber-Silbernitrat durchsetzten Ränder solcher Platten wenig lichtempfindlich sind.

17. Cyansilber.

Cyansilber in Form von gewaschener Gelatineemulsion färbt sich im Lichte weniger stark als Chlorsilbergelatine, nach dem Fixieren aber sind beide Färbungen ziemlich gleich (Lüppo-Cramer).[2]) (Über Verhalten beim Entwickeln s. u.)

18. Entwicklung des latenten Lichtbildes auf Brom-, Jod- und Chlorsilber.

Belichtet man reines (bindemittelfreies) Brom-, Jod- oder Chlorsilber[3]) ganz kurze Zeit, so erleidet es keine sichtbare Veränderung und trotzdem ist ein reaktionsfähiges, wenn auch unsichtbares (latentes) Lichtbild entstanden, welches durch physikalische oder chemische Prozesse deutlicher sichtbar gemacht („entwickelt“, „hervorgerufen“) werden kann. Dieselbe Eigenschaft zeigt nicht nur das bindemittelfreie Silberhaloid, sondern auch das ausschließlich in der praktischen Photographie verwendete, in verschiedenen Bindemitteln (Gelatine, Kollodium, Eiweiß, Gummi, Kasein usw.) verteilte oder auf Papier durch das Badeverfahren niedergeschlagene Jod-, Brom- und Chlorsilber, jedoch beeinflußt die Natur des Bindemittels in hohem Grade die photographischen Eigenschaften nicht nur der Silberverbindungen, sondern auch der gleichfalls einer photographischen Bildentwicklung fähigen Quecksilberverbindungen[4]) usw.

Die Arten der photographischen Entwicklung des latenten Lichtbildes lassen sich in mehrere Gruppen einteilen:

---

1) Chem. Zentralbl. 1900. Bd. 2, S. 715.

2) Phot. Korresp. 1903. S. 355.

3) Man stellt es her durch Jodieren usw. von versilberten Gläsern oder anderen dünnen Silberschichten, eventuell durch Fällen der Haloidverbindungen des Silbers aus Wasser und Verteilen auf Glasplatten (Schumann). Vergl. dieses Handbuch Bd. III. 5. Aufl. S. 23.

4) Lüppo-Cramer, Über die Rolle des Bindemittels in den phot. Emulsionen (Phot. Korresp. 1905. S. 12).

[redacted]

1. Entwicklung mit Dämpfen. Die mit Jod, Brom oder Chlor geräucherten Silberplatten[1]) kondensieren an den belichteten Stellen Quecksilberdämpfe (Daguerreotypie).[2]) Bemerkenswert ist, daß Wasserdämpfe sich ähnlich verhalten und daß auch reines Silbermetall, Kupfer und Glas sich im Lichte nach einigen Stunden derartig verändern, daß man durch Quecksilberdampf, Jod- und Wasserdampf Bilder erhält (Moser, vergl. Waterhouse S. 118).

2. Bindemittelfreies Jod-, Brom- und Chlorsilber (Schumann, Schaum), sowie Jod-, Brom- und Chlorsilber auf Papier (Talbot), Eiweiß (Niepce), Kollodium, Gelatine oder anderen Bindemitteln, ferner viele Silberoxydsalze usw. erhalten durch die Belichtung die Eigenschaft, pulveriges Silber in statu nascendi, welches aus Höllensteinlösung durch Eisenvitriol-, Pyrogallussäure, Gallussäure-Lösung usw. gefällt wird, anzuziehen und dadurch das früher unsichtbare (latente) Lichtbild sichtbar zu machen (Hervorrufung, Entwicklung; Entwicklung durch Anziehung, physikalische Entwicklung). In diesem Falle wird die lichtempfindliche Jodsilberschicht usw. durch den „physikalischen Entwickler" nicht selbst reduziert, sondern der Silberniederschlag des Entwicklers lagert sich nur auf die belichteten Bildstellen; Silberniederschläge auf den nichtbelichteten Stellen nennt man (falls sie deutlich auftreten) photographische „Schleier". — Namentlich im nassen Kollodiumverfahren (mit Jod- oder Jodbromsilber) findet die physikalische Entwicklung (meistens mit Eisenvitriollösung) Anwendung in der praktischen Photographie. Chromsäure, Merkurinitrat, Ferricyanid oder andere Lösungsmittel oder Zerstörungsmittel des metallischen Silbers beseitigen solche physikalisch entwickelte Lichtbilder und lassen die zugrunde liegende Halogensilberschicht völlig intakt. Salpetersäure schwächt nur das latente Lichtbild auf AgJ, AgBr, AgCl, ohne es bei kürzerer Einwirkung völlig zu zerstören, was darauf hindeutet, daß die Bildsubstanz des latenten Lichtbildes Silbersubhaloid ist. Diese physikalische Entwicklung des Lichtbildes ist keine spezifische

---

1) Kupferplatten verhalten sich unter gewissen Umständen ähnlich (s. S. 159).

2) Eine Beobachtung von Streifen beim Entwickeln belichteter Daguerrescher Platten mit keilförmiger Jodsilberschicht machte Otto Wiener. Beobachtungen von Daguerre ließen darauf schließen, daß eine jodierte Silberplatte bei einer bestimmten Schichtdicke ein Maximum der Empfindlichkeit zeigt (vergl. Eders Ausführl. Handb. d. Phot. Bd. 2). O. Wiener fand: Die Daguerresche Platte besitzt ein Maximum der Empfindlichkeit dort, wo in ihrer Oberfläche ein Bauch der stehenden Lichtwellen liegt (Wiedem. Annal. 1899. Bd. 68, S. 145; Eders Jahrb. f. Phot. 1900. S. 545).

Eigenschaft der silberhaltigen Entwickler, sondern kann z. B. auch mit Goldsalzen[1]) usw. erzielt werden.

Die physikalische Silberentwicklung funktioniert auch dann als Silberzuwachs an den Bildstellen, wenn dieses schwach sichtbar (durch stärkere Belichtung ein wenig geschwärzt) ist,[2]) oder wenn ein schwaches Silberbild vorhanden ist; man nennt den Prozeß dann „Silberverstärkung". — Die Silberniederschläge in statu nascendi lagern sich sowohl auf metallische Silberpartikelchen, als auf Silbersubhaloidverbindungen,[3]) sowie auf Platinbilder ab: somit ist dieses photographische Verhalten keine ausschließliche Eigenschaft eines speziellen chemischen Körpers.

Physikalische Entwicklungsphänomene können sehr leicht durch mechanischen Druck, Reibung, Temperatur und elektrische Einflüsse auf Bromsilber usw. hervorgebracht werden; sie sind somit nicht an die Lichtwirkung unmittelbar gebunden.

Trotzdem sind die physikalischen Entwicklungsvorgänge mit Quecksilberdämpfen (Daguerreotypie) sowie im nassen Jodsilber-Kollodiumverfahren (mit naszierendem Silber) auf die größere Aktivität des Silbersubhaloids[4]) (gegenüber der geringeren Aktivität des normalen unbelichteten Silberhaloids) gegen Kondensation von Dämpfen oder Niederschlägen zurückzuführen.

3. Die chemische Entwicklung von Brom-, Chlor- und Jodsilber beruht auf der Eigenschaft der belichteten Silberhaloide (Photobromid, -chlorid oder -jodid), durch starke Reduktionsmittel viel rascher zu metallischem Silber reduziert zu werden, als das unbelichtete, normale Silbersalz. Solche Reduktionsmittel (chemische Entwickler) für Bromsilber sind: alkalische Pyrogallol-, Hydrochinonlösungen, Kaliumferrooxalat, hydroschweflige Säure und ihre Salze und andere kräftige Reduktionsmittel, auch Wasserstoffsuperoxyd oder Natriumhyperoxyd.[5]) Bei Chlorsilber (welches im allgemeinen leichter

---

1) Über die Entwicklung des latenten photographischen Bildes vermittelst Chlorgold siehe B. Homolka (Eders Jahrb. f. Phot. 1903. S. 104).

2) Jedoch können sich auch in diesem Falle Solarisationserscheinungen bemerklich machen.

3) Auch auf fein verteiltes Platin, Quecksilber, Quecksilbersulfid usw.

4) In manchen Fällen des metallischen Silbers.

5) Das latente Bild auf Brom- oder Chlorsilbergelatine kann nach Le Roy durch alkalisch reagierende Lösungen der Alkalihyperoxyde oder durch Wasserstoffsuperoxyd entwickelt werden. Es tritt in diesen Bädern das latente Lichtbild sehr langsam hervor, indem sich an den Bildstellen Sauerstoffbläschen absondern. Beim Fixieren geht das Bild stark zurück, weil es nur zum Teile aus metallischem Silber, zum Teile aus höheren Oxydationsstufen des Silbers besteht. Diese Ent-

reduzierbar ist) genügen schwächere Reduktionsmittel (z. B. Ferrocitrat), bei Jodsilber aber müssen sogar noch stärkere Reduktionsmittel als für Bromsilber in Verwendung kommen, z. B. Amidol + Alkali, Metol + Ätzkali.

Bromsilber mit chemischer Entwicklung findet in ausgedehntem Maße Anwendung bei der Herstellung photographischer Negative sowie positiver Bromsilberpapierbilder; Chlorsilber mit chemischer Entwicklung (resp. Chlorbromsilber) im Diapositivverfahren.

Bei der chemischen Entwicklung stammt das reduzierte Silber aus der Substanz der lichtempfindlichen Bromsilberschicht usw. selbst; behandelt man eine entwickelte (nicht fixierte) Bromsilberemulsionsplatte mit einem Lösungsmittel für metallisches Silber (Chromsäure, Salpetersäure usw.), so löst es das Silberbild heraus und es entstehen deutliche leere Stellen in der ursprünglichen sensiblen Schicht.

Das allmähliche und stark fortschreitende Schwärzen des latenten Bildes im Entwickler beruht wahrscheinlich darauf, daß das im Lichte veränderte feste und gegen Entwickler[1]) aktiv gewordene Bromsilber (resp. Silbersubbromid) reduziert und das Reduktionsmittel (der Entwickler) oxydiert wird nach dem in einfachster Form dargestellten Schema

I. Reduktionsmittel + AgBr fest[1]) = Ag metall. + Br + oxydiertes Reduktionsmittel.

In manchen Fällen wird diese Zersetzungsgleichung umkehrbar verlaufen (Friedländer[2]).

Ostwald,[3]) sowie Schaum und Braun,[4]) sind der Ansicht, daß die Einwirkung des Reduktionsmittel auf „festes" Bromsilber erst dadurch zustande kommt, daß zunächst eine minimale Menge Bromsilber in Lösung geht und positive Silber-, respektive negative Bromionen gebildet werden (s. S. 79). Die Silberionen geben ihre positiv elektrische Ladung an negative Ionen der Entwicklersubstanz ab und die zunächst entstehenden übersättigten Lösungen von metallischem Silber scheiden sich zunächst dort ab, wo bereits Keime dieses Metalls (resp. Silbersubbromid) sich befinden. Dann käme folgende Gleichung[2]) in Betracht:

---

wicklungsart hat lediglich theoretisches Interesse (Bull. Soc. franç. Phot. 1904. Nr. 23). — Auch Andresen machte diese Beobachtung (Phot. Korresp. 1899. S. 260; s. Bd. III dieses Handbuches. 5. Aufl. S. 455).

1) Richtiger gesagt: Subbromid: Ag_xBr_{x-y}.

2) Luther und Friedländer (Phot. Korresp. 1902. S. 256).

3) Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie. 1893. Bd. 2, S. 1078.

4) Phot. Mitt. 1902. Bd. 39, S. 229; Jahrb. f. Phot. 1902. S. 476.

II. Reduktionsmittel + Ag $\rightleftarrows$ Ag metall. + oxydiertes Reduktionsmittel.
gelöstes ionisiertes Silber (unelektrisches Silbermetall)

Diese photographischen Prozesse, bei welchen Silber in statu nascendi aus den Lösungen von Silbersalzen ausgeschieden wird und die Bildsubstanz liefert, mögen wohl auch im Bromsilberemulsionsverfahren mit chemischer Entwicklung vor sich gehen; sie treten aber namentlich im sog. nassen Kollodiumprozeß mit physikalischer Entwicklung klar zu Tage, bei welchem Silbernitratlösung mit Eisenvitriol gemischt wird, wobei ionisiertes gelöstes Silber zu Silbermetall, das sich pulverig oder körnig ausscheidet, reduziert wird; die Silberanlagerung an den Bildstellen erfolgt in völliger Analogie mit dem Auskristallisieren übersättigter Lösungen bei Berührung mit Kristallkeimen derselben Art, worauf insbesondere Ostwald und Bredig[1]) aufmerksam machten. Auch die „Silberverstärkung" nasser Kollodiumnegative gehört hierher.

Fügt man zu chemischen Entwicklern, z. B. Pyrogallol + Soda, Eisenoxalat, Hydrochinon + Alkali usw., Lösungen von Bromsalzen (Bromkalium usw.), so wirkt der Entwickler auf das Bromsilber langsamer; er wird in seiner Wirkung verzögert. Wahrscheinlich wirken die in solchen Bromsalzlösungen enthaltenen Bromionen (s. S. 211) der direkten Reaktion entgegen (Luther).[2]) Es liegt also gewissermaßen eine Analogie der verzögernden Wirkung von Brom- und Chlorsalzen auf Brom-, resp. Chlorsilber beim Entwicklungsprozeß, ähnlich wie beim direkten Schwärzungsprozeß der Silberhaloide im Lichte vor.

Wenn man auch die physikalische und chemische Entwicklung photographischer Bilder in letzter Linie theoretisch auf dasselbe Grundphänomen zurückzuführen versucht hat,[3]) so ist doch der gesamte Verlauf der beiden Arten photographischer Prozesse so verschieden,[4])

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1899. S. 357.

2) Vergl. Bd. III. 5. Aufl. S. 836.

3) Dies gilt nur für den Fall, als man die S. 254 sub II erwähnte Zersetzungsart des Bromsilbers beim Entwickeln annimmt.

4) Z. B. ist Bromsilber im allgemeinen besser der chemischen, Jodsilber besser der physikalischen Entwicklung zugänglich. Dies gilt insbesondere für nasse Jodkollodiumplatten, die unter Silbernitratlösung belichtet und mit Eisenvitriol entwickelt werden. Aber auch bei gewaschener Jodsilbergelatine-Emulsion (mit überschüssigem Jodkalium erzeugt) in Form von Trockenplatten gelingt die physikalische Entwicklung leichter als die chemische. Ein guter physikalischer Entwickler für Jodsilbergelatine und andere ähnliche Entwicklungsprozesse ist: A. 50 g Zitronensäure, 500 ccm Wasser, 10 g Metol; B. 1 Teil Silbernitrat in 10 Teilen Wasser. Vor dem Gebrauch werden 10 Vol. von A mit 1 Vol. von B gemischt; Entwicklungsdauer etwa 4 bis 6 Minuten (Lüppo-Cramer). Über Fixieren s. S. 249. — Andere physikalische Entwickler für Bromsilber- und Jodsilberkollodium mit Eisenvitriol s. später.

daß der praktische Photograph beide Fälle scharf auseinander halten und seinen Arbeitsvorgang ihnen verschieden anpassen muß.

Die photographischen Entwickler wirken je nach ihrer Zusammensetzung und Temperatur nicht nur sehr verschieden schnell beim Entwickeln des latenten Lichtbildes (sie äußern verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit), sondern bringen auch in verschiedenem Maße namentlich schwach belichtete Silberhaloidstellen zur Schwärzung, so daß man mit einem Entwickler ganz schwach belichtete Stellen auf Bromsilber zur intensivsten Schwärzung bringen kann (z. B. Hydrochinon, Pyrogallol + Alkali), während andere sich als wenig wirksam erweisen und (z. B. Gallussäure, Tannin + Alkali) nur die stärker belichteten Teile schwärzen. Der Photograph sagt dann, er könne mit jenen „hohe Empfindlichkeit“ der Platten erzielen, diese aber sind unempfindlich. Es gibt Entwickler, welche langsam wirken und dennoch hohe Empfindlichkeit geben (z. B. stark verdünnte Glycin-Entwickler; Wirkungsdauer bis eine Stunde und mehr), während allerdings die Rapid-Entwickler schnell wirken und dieselbe Empfindlichkeit geben; die Gradation ist jedoch verschieden.

Bei der Beurteilung der photographischen Entwickler muß man jedenfalls zwischen ihrer Reaktionsgeschwindigkeit und ihrem Potential unterscheiden, welche letztere Eigenschaft in der photographischen Praxis meistens „Kraft des Entwicklers“ genannt wird, wobei man unter „starken“ Entwicklern allerdings meistens Entwickler von gleichzeitig großer Reaktionsgeschwindigkeit und hohem Potential versteht, so daß rasch kräftige Schwärzungen beim Entwicklungsprozesse erzielt werden, was z. B. bei Metol-Pottasche, Brenzkatechin-Ätzkali der Fall ist.

Alle photographischen Entwickler sind, chemisch gesprochen, Reduktionsmittel; aber der Satz ist nicht umkehrbar, weil nicht alle Reduktionsmittel photographische Entwickler sind; letztere müssen das belichtete Bromsilber, nicht aber das unbelichtete reduzieren, also auf „aktives“ und „nicht aktives“ Bromsilber selektiv reagieren. Nach Bredig richtet sich das Entwicklungsvermögen der Entwickler nach ihrer elektromotorischen Stellung in der Reihe der Reduktionsmittel;[1]) trotz der Wichtigkeit der Bestimmung des Reduktionspotentials als einer bedeutenden Entwicklerfunktion erscheinen noch andere Begriffe nötig, wenn man die Wirksamkeit eines Entwicklers messen will, da zwischen Potential und Reaktionsgeschwindigkeit[2]) keine strenge Proportionalität herrscht. Sheppard und Mees erwähnen in dieser Hinsicht, daß diese Beziehung analog wie das Ohmsche Gesetz, $\text{Geschwindigkeit} = \frac{\text{Potential}^{3)}}{\text{Widerstand}}$, betrachtet

1) Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 16, S. 193; vergl. auch Bredig, ibid. Bd. 23, S. 610.

2) W. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie. 2. Aufl. 2. Bd. 2. Teil.

3) Nernst, Theoretische Chemie. 4. Aufl. S. 656.

werden kann; jedoch ist dieser Widerstand bei chemischen Reaktionen ein schwer zu definierender oder zu messender Ausdruck.[1])

Genauere Angaben über die Theorie der Entwicklung des latenten Lichtbildes und verschiedene Arten von Verzögerern und Beschleunigern bei den photographischen Entwicklern s. dieses Handbuch Bd. II. 2. Aufl. S. 40; ferner Bd. III. 5. Aufl.

Die Lichtempfindlichkeit eines photographischen Entwicklungsprozesses, insbesondere der Bromsilbergelatine-Emulsion, hängt in erster Linie von dem molekularen Zustande (der Modifikation des Bromsilbers) ab, worauf auf S. 236 und 249 hingewiesen ist.

Bei der chemischen Entwicklung, namentlich bei Verwendung von Silbersalz-Emulsionen, sind nicht nur die Modifikation des Silberhaloids und die eventuelle Gegenwart eines Sensibilisators, sondern auch der Einfluß der Bindemittel auf die Lichtempfindlichkeit von größtem Einflusse, vielleicht weil sich in diesen Fällen verschiedene Modifikationen der Silberhaloidverbindungen ergeben; wahrscheinlich spielt auch das chemische Verhalten des Bindemittels (Affinität zum abgespaltenen Brom, Chlor, Jod) eine Rolle, z. B. ist Jodsilber-Emulsion, mit Gummiarabikum erzeugt, beim Hervorrufungsprozeß zirka 100 Mal lichtempfindlicher als Jodsilber in Gelatine emulsioniert, dagegen ist die Bromsilber-Gummi-Emulsion zirka 5 Mal weniger empfindlich als die Bromsilbergelatine (Lüppo-Cramer).[2])

Über den Einfluß des Bindemittels auf den photochemischen Effekt in Bromsilberemulsionen und die photochemische Induktion berichtet R. Abegg nach Versuchen mit Fräulein Cl. Immerwahr in den Sitzungsberichten der kais. Akademie der Wissenschaften, mathem.-naturw Klasse, CIX. Bd., VIII. und IX. Heft, S. 974.

Die relative Lichtempfindlichkeit des Brom-, Chlor- und Jodsilbers mit Entwicklern verschiedener Art ist somit nicht nur eine Funktion der chemischen Beschaffenheit und Modifikation der Silberverbindung, der Größe der Silberhaloidpartikelchen und der Dicke der auf die photographischen Platten gegossenen sensiblen Schicht, sondern auch des Bindemittels und der Art des Entwicklers; dazu kommt noch der Einfluß der chemischen und optischen Farbensensibilisatoren.

Das latente entwicklungsfähige Lichtbild braucht zu seiner Entstehung eine viel geringere Lichtmenge, als die erste sichtbare Spur der Dunkelfärbung bei der direkten Lichtwirkung, z. B. braucht eine Bromsilbergelatineplatte 3000 bis 10000 Meterkerzen-Sekunden, um eine merkliche Graufärbung im Lichte zu zeigen, während 0,1 Meter-

---

1) The photogr. Journal. Bd. 45. August 1905.

2) Phot. Korresp. 1905. S. 13.



kerzen-Sekunde genügt, um ein latentes Lichtbild mit chemischer Entwicklung deutlich hervorzurufen (Eder)[1]) und eine Chlorsilbergelatineplatte[2]) braucht zum Beginn einer oberflächlichen Schwärzung beim direkten Belichten mindestens eine 5 bis 20 mal längere Expositionszeit (oder viel mehr), als beim Hervorrufen mit chemischen (schwachen) Entwicklern.

Sowohl Bromsilber- als Chlorsilbergelatine in kolloidalem Zustand beanspruchen eine 30fach längere Belichtung für physikalische als chemische Entwicklung, was mit der Korngröße zusammenhängt (Lüppo-Cramer).[3]) [Bei gereiftem Bromsilberkollodium, das in Silbernitratlösung gebadet und dann exponiert wird, ist aber für physikalische Entwickler kürzere Belichtung als für chemische Entwicklung erforderlich, bei gereifter Bromsilbergelatine gilt wieder das umgekehrte (Eder).]

Während Jodsilber sich am Lichte nur wenig färbt, Chlorsilber aber intensiv, erfährt das latente Lichtbild auf Jodsilber im physikalischen Entwickler eine raschere und kräftigere Schwärzung (bei kürzerer Belichtung) als das latente Lichtbild auf Chlorsilber.

Die Entstehung des latenten Lichtbildes auf Jod-, Brom- und Chlorsilber wird häufig beschleunigt: durch jod-, brom- oder chlorabsorbierende Substanzen, wie Brechweinstein, schwefligsaures und arsenigsaures Natron, Tannin, Ferrocyankalium usw., insbesondere aber Silbernitrat, welche Substanzen Vogel als „chemische Sensibilisatoren" bezeichnet; bei Gegenwart gewisser Farbstoffe neben den „chemischen Sensibilisatoren" wird durch optische Absorption die Farbenempfindlichkeit erhöht (Farbensensibilisatoren, optische Sensibilisatoren).

Lüppo-Cramer zeigte jedoch, daß viele „chemische Sensibilisatoren" (also Bromabsorptionsmittel) die Empfindlichkeit der Bromsilbergelatine mit Entwicklung keineswegs steigern, sondern sogar die Entstehung des entwicklungsfähigen latenten Lichtbildes verzögern können.[4]) Man darf somit die Regel von der beschleunigenden Wirkung der „chemischen Sensibilisatoren", welche für den direkten Schwärzungsprozeß des Chlor- oder Bromsilbers im Lichte gilt, nicht ohne weiteres auf die Entstehung des latenten und entwicklungsfähigen Lichtbildes übertragen.

---

1) Phot. Korresp. 1902. S. 645.

2) Mit überschüssigem Chlornatrium erzeugt, gewaschen und getrocknet, wie man sie für Diapositive mit Hervorrufung nach Eder und Pizzighelli benutzt (s. Bd. III).

3) Eders Jahrb. f. Phot. 1905. S. 61.

4) Phot. Korresp. 1902. S. 699; 1903. S. 25; Eders Jahrb. f. Phot. 1903. S. 286.

Jod, Brom, Chlor, Perchloride, Ferricyanide und Oxydationsmittel verschiedener Art zerstören das latente Lichtbild auf Jod-, Brom- und Chlorsilber; dagegen zeigt namentlich das latente Lichtbild auf Bromsilber eine weit größere Beständigkeit gegen Salpetersäure, als dem metallischen Silber zukommt, was ein Argument für die Annahme der Existenz von Silbersubbromid (Subhaloidtheorie) ist. Jodkalium zerstört das latente Lichtbild auf AgJ, AgBr und AgCl; dagegen wirken Bromkalium oder andere lösliche Bromide nicht zerstörend auf Bromsilbergelatine, aber (allerdings in mäßigem Grad) abschwächend auf das latente Lichtbild in Bromsilberkollodium (Lüppo-Cramer).[1])

19. Angebliche Mitwirkung des Sauerstoffs der Atmosphäre bei der Entstehung des latenten Lichtbildes.

Die Mitwirkung des Sauerstoffs bei der Entstehung des entwicklungsfähigen latenten Lichtbildes auf bindemittelfreies Bromsilber ist nicht erforderlich; dies geht daraus hervor, daß bindemittelfreies Bromsilber selbst im Vakuum (respektive in enorm evakuierter Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphäre) und in trockenem Zustande ganz gut entwicklungsfähige Lichtbilder gibt (Schumann); dagegen soll nach Scholl[2]) das latente Jodsilberbild in einer Sauerstoffatmosphäre rascher entstehen, als bei Abwesenheit von Sauerstoff (?).

Über Veränderungen des Jodsilbers im Lichte hat H. Scholl[2]) bei der Untersuchung des Daguerreschen Prozesses, bei welchem belichtetes Jodsilber durch Quecksilberdämpfe, die sich auf ihm kondensieren, entwickelt wird, Beobachtungen angestellt. Reines Jodsilber erfährt im Lichte eine Trübung. Dieselbe wird begünstigt durch die Anwesenheit des Luftsauerstoffs. Es konnte aber nachgewiesen werden, daß kein Sauerstoff bei der Trübung gebunden wird, sondern dieser anscheinend nur als Kontaktsubstanz wirkt, indem er abwechselnd Zersetzung und Neubildung des Jodsilbers hervorruft. Auch kann der Sauerstoff mit gleichem Erfolge durch Joddampf ersetzt werden. Befindet sich nun das Jodsilber auf einer Silberschicht, so geht der Prozeß in der Weise vor sich, daß das Jod zu dem darunter liegenden Silber wandert und obenauf eine Silberschicht entsteht. Es kann also der Prozeß aufgefaßt werden als ein Wandern des Jods in der Fortpflanzungsrichtung des Lichtes.

So erklärt sich, daß in der Tiefe der Jodsilberschicht keine Schwärzung eintritt. Im Inneren der Schicht ist die Entwicklungsfähigkeit bedingt nicht durch die lokalen Werte der Lichtintensität, sondern durch an der Oberfläche vorhandene Lichtwirkung.

Scholl glaubt, daß der Sauerstoff katalytisch wirkt, indem er die Wanderung des Jods nach dem Lichte von der Oberfläche ins Innere begünstigt, wobei eine be-

1) Phot. Korresp. 1902. S. 636.

2) H. Scholl (Wiedem. Annal. d. Physik. 1899. Bd. 68, S. 145).

ständige Umlagerung und damit eine Trübung stattfindet. Es folgen nach der Ansicht Scholls die Reaktionen:

$$2\,AgJ + O = Ag_2O + 2\,J = 2\,AgJ + O \text{ usw.}$$

Wird Jodsilber auf einer Silberunterlage belichtet, so wandert das Jod von der Oberfläche zur Unterlage, wenn das Licht vom Jodsilber aus einwirkt. Das Silber wird in Jodsilber verwandelt, die Oberfläche bedeckt sich mit Silber, das durch Zerfall des Silberoxydes entsteht. Wird eine zwischen durchsichtigen Platinspiegeln eingeschlossene Jodsilberschicht belichtet, so tritt eine elektromotorische Kraft auf, die anzeigt, daß das Jod mit dem Lichte wandert, also Stellen geringster Lichtintensität aufsucht [1])

W. Braun[2]) berichtet über die Natur des latenten Bildes. Im Gegensatze zu Angaben von v. Lengyel findet Braun kräftige photographische Wirksamkeit bei der Entstehung des Lichtbildes auf Bromsilbergelatine in einer Atmosphäre von reinem Sauerstoff. Werden unter sonst gleichen Bedingungen drei Stück einer Bromsilberplatte in reinem Sauerstoff, in Luft und in Stickstoff belichtet, so ist das latente Bild bei der in Sauerstoff exponierten Platte am kräftigsten, bei der in Stickstoff belichteten am schwächsten. Danach wäre eine Mitwirkung des Sauerstoffs bei der normalen Entstehung des latenten Bildes wahrscheinlich. [Jedoch ist dieser Befund wohl noch zu überprüfen. E.]

20. Theorie des photographischen Prozesses. — Schwärzung photographischer Negative.

Die photographischen Brom-, Chlor- und Jodsilberschichten mit Entwicklung nehmen bis zu einer gewissen Grenze mit zunehmender Belichtung eine zunehmende Schwärzung an. Der Zusammenhang zwischen Belichtung und Schwärzung, die Zunahme des Schwärzungsgrades mit der Zeitdauer der Belichtung hängt von der Lichtmenge (vergl. S. 47), vom molekularen Zustande des Silberhaloides ab, ferner von dem Bindemittel, der Dicke der Schicht, eventuellen Beimengungen, welche die Empfindlichkeit erhöhen (Sensibilisatoren) oder verringern (verzögern), von der Art, Konzentration, Temperatur des Entwicklers usw. ab.

Jägers Theorie des photographischen Prozesses: Die Beziehungen zwischen Belichtungszeit, Belichtungsintensität, Entwicklungsdauer, Konzentration des Entwicklers usw. auf der einen Seite und der schließlich entstehenden Schwärzung des Negativs auf der andern sind mehrfach der experimentellen Untersuchung unterworfen worden (s. Bd. III. 5. Aufl. dieses Handbuches). Gustav Jäger greift in seiner Abhandlung: „Zur Theorie des photographischen Prozesses“ [3]) die interessante Frage auf, wie diese Beziehungen mathematisch zu fassen seien.[4]) Es handelt sich dabei nicht um die Anpassung einer Interpolationsformel an beobachtete Zahlen, son-

---

1) Wiedem. Annal. d. Physik. 1899. Bd. 68, S. 149; Chem. Zentralblatt. 1899. II, S. 165; Eders Jahrb. f. Phot. 1902. S. 545; Naturw. Rundschau. 1899. Bd. 14, S. 495.

2) Eders Jahrb. f. Phot. 1905. S. 364; Zeitschr. f. wiss. Phot. 1904. S. 290.

3) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. 1902. Bd. 111.

4) Schwarzschild (Eders Jahrb. f. Phot. 1903. S. 108).

dern um die mathematische Formulierung bestimmter physikalischer Anschauungen. Die Voraussetzungen, mit denen Jäger arbeitet, sind folgende:

Zunächst für den Belichtungsvorgang:

1. Das Licht erleidet beim Eindringen in die Schicht eine Absorption, die nach dem gewöhnlichen Absorptionsgesetz erfolgt.

2. Man nenne das nicht belichtete Bromsilber passiv, das belichtete — oder besser das auf den Entwickler reagierende — aktiv. Dann ist die in der Zeiteinheit an einer bestimmten Stelle in der Schicht entstehende Menge aktiven Bromsilbers proportional der an dieser Stelle herrschenden Lichtintensität und der dort noch vorhandenen Menge unveränderten Bromsilbers.

3. Der Satz (2) gilt erst von dem Momente an, wo jeder Stelle der Schicht ein gewisser feststehender, zur Erzielung der photochemischen Induktion notwendiger Energiebetrag zugeströmt ist.

Der Entwicklungsprozeß wird durch folgende Sätze umfaßt:

1. Die an der chemischen Reaktion teilnehmenden Komponenten sind der Entwickler, das aktive Bromsilber, reduziertes Silber und die durch die Reaktion entstehende neue Verbindung. Die Geschwindigkeit der Reaktion folgt dem allgemeinen „Massenwirkungsgesetz".

2. Bei der Reaktion geht das aktive Bromsilber in metallisches Silber über.

3. Die Menge der neu entstehenden Verbindung in der Gelatine ist jederzeit proportional der Konzentration des freien Silbers.

Mit Hilfe dieser Sätze ist der ganze Verlauf des photographischen Prozesses völlig bestimmt. Es ergibt sich eine gewisse Formel für die an jeder Stelle des Bildes zum Schluß per Flächeneinheit vorhandene Zahl der reduzierten Silberkörner N. Aus N folgt unmittelbar eine mit der Schwärzung einfach zusammenhängende Größe, nämlich das Verhältnis des durchgelassenen Lichtes L zum auffallenden L_0, nach der Gleichung

$$\frac{L}{L_0} = e^{-fN},$$

wobei f den durchschnittlichen Querschnitt der Silberkörner bedeutet.

Im speziellen Falle kurzer Entwicklung mit verdünntem Entwickler ergibt sich nach Jäger der einfache Satz, daß die Schwärzung der Platte proportional der Konzentration des Entwicklers, der Menge des aktiven Bromsilbers und der Entwicklungsdauer ist. (Vergl. S. 265.)

Man erkennt aus der obigen Aufzählung der Voraussetzungen, daß bei der neuen Behandlungsweise sich der photographische Prozeß noch eine Idealisierung gefallen lassen mußte. Indessen ist ein bedeutender Unterbau gewonnen, den man in dem Maße bis zur völligen Übereinstimmung mit den mannigfachen Beobachtungstatsachen wird vervollständigen können, als unsere Kenntnis über das Wesen des photographischen Vorganges wächst.

Über die Absorption des Lichtes in Bromsilberschichten beim Durchdringen dickerer Schichten s. Bd. III. 5. Aufl. S. 78.

Die Schwärzung photographischer Platten.

Der Silberniederschlag einer entwickelten photographischen Platte erscheint um so dichter, undurchsichtiger, schwärzer im durchfallenden Lichte, je weniger Licht er durchläßt, d. h. je mehr metallisches Silber auf die Flächeneinheit der Schicht

[redacted]

niedergeschlagen ist; hierbei übt jedoch der molekulare Zustand, Korngröße und Kornzahl des Silberniederschlages einen bemerkenswerten Einfluß.[1])

Ist a für eine gewisse Schwärzung das Intensitätsverhältnis vom auffallenden zum durchgelassenen Lichte $\left(\frac{i}{i'}\right)$, so setzt man (analog den bei dem Durchgange des Lichtes, durch verschieden dicke, durchlässige Medien beobachteten Erscheinungen):

$$a = e^D,$$

worin e die Basis der natürlichen Logarithmen ist, und betrachtet die der Dicke der durchlässigen Medien analoge Größe D als Dichtigkeit der photographischen Platten (Eder, System der Sensitometrie photographischer Platten).[2])

In diesem Sinne ist die Dichtigkeit einer Platte oder, wie man auch sagt, ihre Schwärzung somit der Logarithmus ihrer Undurchlässigkeit gegen Licht. Die Einführung dieser Größe hat sich in der Sensitometrie bewährt, entsprechend den sensitometrischen Untersuchungen von Hurter und Driffild,[3]) sowie von Schwarzschild,[4]) Eder[5]) u. a.

Aus praktischen Gründen entschied sich Eder bei der Durchführung seines „Systems der Sensitometrie photographischer Platten",[5]) welchem wir bei unseren Ausführungen folgen, für gewöhnliche Briggsche Logarithmen, da mit natürlichen Logarithmen schlecht zu rechnen ist. Es empfiehlt sich für die Zwecke der praktischen Sensitometrie

$$a = 10^S$$

zu setzen und S als praktisches Maß der Schwärzung zu benutzen, wie dies in vorliegender Abhandlung geschieht. S ist dann der gewöhnliche Logarithmus von a, und es besteht die Gleichung

$$S = D \log e = 0{,}4343\ D.$$

R. Luther schlägt zur Bezeichnung der für ein photographisches Negativ charakteristischen Größen folgende Nomenklatur vor,[6]) welche sehr entsprechend erscheint:

1. Der Bruchteil des auffallenden Lichtes, welcher von einer planparallelen Schicht durchgelassen wird, also der Bruch $\frac{\text{durchgelassenes Licht}}{\text{auffallendes Licht}} \left(\frac{i'}{i}\right)$ wird mit dem Namen Transparenz bezeichnet. Die Transparenz ist stets ein echter Bruch und hat für eine absolut durchsichtige Schicht den Wert 1, für eine absolut undurchsichtige den Wert 0. Die Transparenz mehrerer hintereinander gelagerten Schichten ist gleich dem Produkte der Transparenzen jeder einzelnen.

---

1) Es handelt sich hier um sogenanntes feinverteiltes „molekulares" Silber, d. i. Silber, dessen Moleküle durch irgendwelche andere Teilchen voneinander getrennt sind; zum Unterschiede von kohärentem metallischen Silber (vergl. Wernicke [Wiedem. Annal. d. Physik u. Chemie. 1894. Bd. 52, S. 523]; ferner O. Wiener [Wiedem. Annal. d. Physik u. Chemie. 1899. Bd. 69, S. 499]).

2) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. November 1899 (s. Bd. III. 5. Aufl. dieses Handbuches).

3) Eders Jahrb. f. Phot. 1899. S. 193.

4) Phot. Korresp. 1899. S. 398.

5) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. Nov. 1899, Dez. 1900, Juli 1901, Juli 1902. — Ferner Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. 1904.

6) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1900. Bd. 33, S. 252.

2. Das Reziproke der Transparenz, also der Bruch $\frac{\text{auffallendes Licht}}{\text{durchgelassenes Licht}}\left(\frac{i}{i'}\right)$ wird mit Opazität bezeichnet. Der numerische Wert der Opazität ist stets größer als 1 und beträgt für absolut durchlässige Schichten 1, für absolut undurchlässige ∞. Die Opazität mehrerer hintereinander geschalteter Schichten ist gleich dem Produkte der Opazitäten der einzelnen.

3. Der dekadische Logarithmus der Opazität wird von Luther mit Extinktion bezeichnet und entspricht völlig dem Begriffe „Schwärzung" in Eders „System der Sensitometrie" und Schwarzschilds Abhandlung und andererseits der „Dichtigkeit" nach Hurter und Driffield. Die Werte der Extinktion (= Schwärzung) eines photographischen Negativs können zwischen 0 und ∞ liegen. Die Extinktion (Schwärzung) einer absolut durchsichtigen Schicht ist 0; einer Platte, welche $^1/_{10}$ des auffallenden Lichtes durchläßt = 1 usw. Die Extinktion mehrerer Schichten hintereinander ist gleich der Summe dor Einzelextinktionen. Das Reziproke des Extinktionswertes gibt an, wieviel der betreffenden Schichten übereinandergelagert werden müssen, damit das durchgelassene Licht $^1/_{10}$ des auffallenden beträgt. Die wissenschaftliche Bedeutung der Extinktion (= Schwärzung photographischer Platten) liegt darin, daß ihr numerischer Wert proportional der Menge des lichtschwächenden Stoffes auf der Flächeneinheit der Platte ist, welcher bei gleichmäßiger Beleuchtung von den Lichtstrahlen durchsetzt werden muß.

Die Zahl, welche das Maß der „Schwärzung" einer entwickelten und fixierten photographischen Platte repräsentiert, ist bei ein und derselben Plattensorte und Entwicklungsart dem Gewichte des metallischen Silbers auf der Flächeneinheit proportional und entspricht dem auf das Auge hervorgerufenen Licht- resp. Dunkelheitseindrucke.[1])

Die „Schwärzung" gewöhnlicher guter Negative liegt bei Porträtaufnahmen (Studienköpfen) vom Schatten bis zum hellsten Lichte zwischen 0 bis 1,5, bei Landschaften oder kräftigen Negativen zwischen 2 bis höchstens 2,5, welche letztere Dichtigkeit nur besonders kontrastreichen Negativen mit intensiver Schwärzung der hellsten Lichter zukommt. Die Schwärzung = 1 entspricht einem kräftigen Mittelton des photographischen Negatives und einer Undurchlässigkeit gegen Licht = 10 (d. h. Licht von der Intensität 1 wird beim Durchgang auf $^1/_{10}$ geschwächt (log 10 = 1).

Man kann die Silbermenge quantitativ bestimmen, welche, auf eine gewisse Plattenfläche verteilt, die „Schwärzung" = 1 hervorruft. Es bewirkt bei Bromsilbergelatinenegativen, welche mit Eisenoxalat entwickelt wurden, nach den Untersuchungen von Eder eine Menge von 0,0109 g metallischem Silber auf einer Plattenfläche von 100 qcm die „Schwärzung" = 1, nach Hurter und Driffield eine Menge von 0,0131 g, und nach Sheppard und Mees (in sehr guter Übereinstimmung mit Eder) eine Silbermenge von 0,0104 g;[2]) bei nassen Kollodiumplatten gibt schon eine Silbermenge von 0,007 g pro 100 qcm die Schwärzung = 1 (Eder a. a. O.; vergl. Bd. III).

Um die Beziehungen zwischen Belichtungszeiten, resp. Lichtmengen und der hierdurch bedingten Reduktion photographischer Platten im Entwickler übersichtlich auszudrücken, wird am besten der Weg der graphischen Darstellung eingeschlagen, und zwar in der von Hurter und Driffield (1890 und 1898) angegebenen und von Eder in seinem „System der Sensitometrie" (vergl. dieses Handbuch

1) Hurter und Driffield; Eder a. a. O.

2) Siehe S. 265. Fußnote 1.

Bd. III. 5. Aufl. S. 206) genauer studierten und beschriebenen Art und Weise. Man erteilt einer photographischen Platte mit der Normallampe eine Reihe verschieden starker Belichtungen, wobei die sukzessive einwirkenden Lichtintensitäten eine geometrische Reihe bilden, und trägt in ein Koordinatennetz die Logarithmen dieser Intensitäten (resp. der Lichtmengen), z. B. unmittelbar Grade des Scheinerschen Sensitometers oder von Eders Röhrenphotometer, welche eine geometrische Progression von Lichtmengen repräsentieren, als Abszissen, die entsprechenden Schwärzungszahlen (Loga-

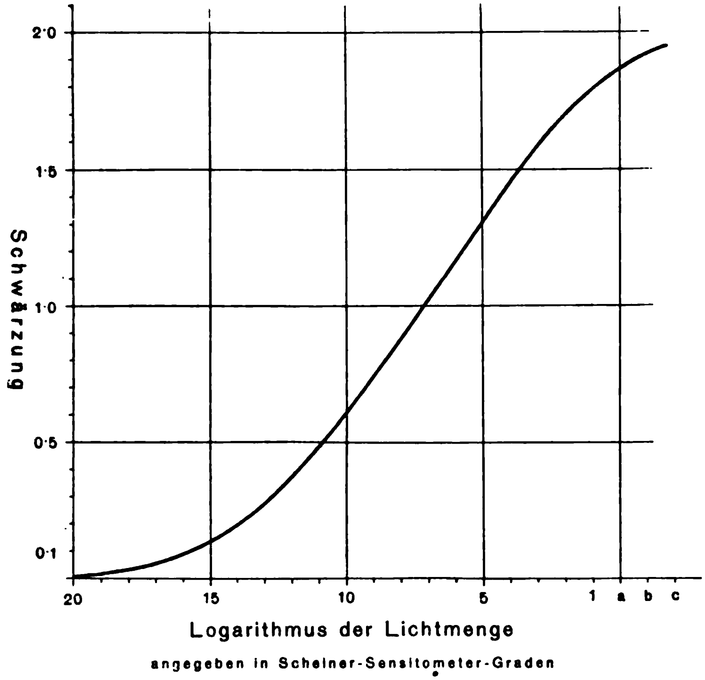


Fig. 22.

rithmen der Undurchlässigkeit der Silberschichten gegen Licht = dem numerischen Wert der Extinktion, s. S. 261) als Ordinaten ein und verbindet die gefundenen Punkte durch eine Kurve. Die so erhaltene Kurve nennt man „charakteristische Kurve“ oder „Schwärzungskurve“ einer photographischen Platte. Das steilere oder mäßigere Ansteigen dieser Kurve repräsentiert die „Gradation“ der Platte. — Fig. 22 zeigt die Konstruktion der Schwärzungskurve, welche durch progressive Belichtung einer Bromsilbergelatineplatte mittels Scheiners Sensitometer und nachfolgender Entwicklung und Fixierung derselben erhalten wurde.

Wird eine Bromsilbergelatineplatte stufenweise stärker belichtet, so daß die wirkende Lichtmenge in einer geometrischen Progression steigt,[1]) so wächst die Schwärzung beim photographischen Entwicklungsprozeß in der Periode der normalen (korrekten) Belichtung annähernd in einer geometrischen Progession (Hurter und Driffield), so daß die Gleichung

$$D = \gamma \log \frac{E}{i}$$

gilt, wobei E die Belichtungszeit, i eine charakteristische Konstante der Platte (die Hurtersche „Inertia“) ist und γ eine andere Konstante, welche von der Entwicklungsart abhängt, dem sog. Entwicklungsfaktor. Man erhält i und γ graphisch auf experimentellem Wege folgendermaßen: Es wird die ziffermäßig gemessene Schwärzung der photographischen Platte bei verschiedenen Belichtungen im Sensitometer als Ordinate eines Koordinatensystems und der dekadische Logarithmus der dazugehörigen Belichtungszeit als Abszisse aufgetragen und in der beschriebenen Weise die Schwärzungskurve bestimmt. Diese soll (nach Hurter und Driffield) im hauptsächlichen Teil praktisch eine gerade Linie sein;[2]) dort, wo die Verlängerung der Geraden die Belichtungszeit-Abszisse schneidet, ergibt der Logarithmus die Inertia (log i); bezeichnet man mit ϑ den Neigungswinkel dieser Geraden, so ist Tangente $\vartheta = \gamma$ die Entwicklerkonstante Hurter und Driffields, welche von englischen Photochemikern häufig angeführt wird, jedoch meistens keine präzise zu bestimmende Größe darstellt (Eder). Immerhin ist die Größe γ, welche ein Entwickler als Grenzwert gibt, wichtig; ist sie bei entsprechend langer Entwicklung sehr groß, so werden die Platten beim Entwickeln „hart“ und dicht.

Die Geschwindigkeit des Entwicklungsprozesses von Bromsilbergelatineplatten wird nach Sheppard und Mees durch folgende Gesetzmäßigkeiten bestimmt: 1. Der Silberniederschlag einer belichteten und chemisch mit Eisenoxalat entwickelten Bromsilbergelatineplatte wächst anfangs sehr rasch, dann langsamer und strebt einer Grenze zu.[3]) 2. Diese Grenze hängt nur (?) von der Belichtung (Lichtmenge) ab. 3. Die Schnelligkeit der Entwicklung hängt von der Konzentration des Entwicklers (richtiger dessen Potential) ab. 4. Lösliches Bromid verzögert die Geschwindigkeit der Entwicklung, so daß bei der Vermehrung des Bromgehaltes im Entwickler in geometrischer Progression sich die Entwicklungsgeschwindigkeit (s. ihre auf S. 265 angegebene Formel) in arithmetischer Progression vermindert.

Hurter und Driffield[4]) drücken durch die folgende Gleichung den mit der Zeit allmählich fortschreitenden Schwärzungsprozeß belichteter Bromsilbergelatineplatten in chemischen Entwicklern aus:

$$D = D_\infty (1 - a^t),$$

worin D die Dichtigkeit = Schwärzung der photographischen (entwickelten und fixierten) Platten nach der Zeitdauer der Entwicklung (t) und D_∞ die äußerste

---

1) Dies ist z. B. bei den aufeinanderfolgenden Feldern des Scheiner-Sensitometers, sowie des von Chapman Jones der Fall (s. Bd. III).

2) Eder zeigte, daß dies bei einigermaßen genauer Durchführung der Versuche nicht der Fall ist (s. Bd. III, System der Sensitometrie photogr. Platten).

3) Wurde bereits früher von Eder mittels sensitometrischer Messungen für verschiedene Entwickler ziffermäßig bestimmt (s. dieses Handbuch Bd. III. 5. Aufl. Seite 252).

4) Journ. Soc. f. Chem. Ind. Mai 1890; Jahrb. f. Phot. 1899. S. 193. — Sie fanden z. B. bei einer Plattensorte die Konstante $a = 0{,}9$ in obiger Formel.

[redacted]

schließlich erreichbare Schwärzung und a eine Konstante ist. Auch **Sheppard und Mees**[1]) finden auf anderem Wege eine ähnliche Formel für die Abhängigkeit der Schwärzung der Bromsilbergelatineplatten von der Zeitdauer der Entwicklung, nämlich

$$\frac{1}{t} \log \frac{D_\infty}{D_\infty - D} = K,$$

worin t die Entwicklungsdauer, D die Dichte zu einer beliebigen Zeit und D_∞ die nach 160 Minuten langer Entwicklungsdauer mit Eisenoxalat erreichte Maximalschwärzung der von ihnen benutzten Trockenplatte (Schwärzung = 1,9 bis 2,0) und (K) eine Konstante[2]) ist. Wenn man die Formel $D = D_\infty (1 - e^{-Kt})$ schreibt, so sieht man, daß sie die gleiche ist wie die von **Hurter und Driffield**, wenn man $e^{-K} = a$ setzt. — Ausführliche Erörterungen über die bei der **Messung der Schwärzung photographischer Platten** geltenden Prinzipien s. **Eder**, System der Sensitometrie;[3]) ferner **Hartmann**.[4]) — **Über Messung der Empfindlichkeit photographischer Schichten** s. insbesondere Bd. III, S. 206; über **Schwellenwert, Schwärzungskurven** usw. s. Bd. III.

21. Relative Lichtempfindlichkeit der verschiedenen Arten von Brom-, Chlor- und Jodsilber. Reifen der Emulsionen.

Die auf verschiedenem Wege hergestellten photographischen Schichten von Brom-, Chlor- und Jodsilber besitzen sehr variable Empfindlichkeit, sowohl beim direkten Auskopierprozeß, noch weit mehr aber beim photographischen Entwicklungsverfahren.

Dies tritt am deutlichsten beim Bromsilber hervor: Bromsilbergelatineemulsion (mit überschüssigem KBr hergestellt und gewaschen) bildet sich bei niedriger Temperatur in Form von kolloidalem Bromsilber; dies ist beim Entwicklungsprozeß sehr wenig lichtempfindlich und kann auch durch sensibilisierende Zusätze (wie Silbernitrat usw.) auf keine bemerkenswert hohe Empfindlichkeit gebracht werden. Durch Erwärmen, eventuell Kochen der Emulsion aber ändert sich die Modifikation des Bromsilbers (s. S. 236), so daß hundertmal empfindlichere Bromsilberschichten resultieren; ähnlich wirkt Ammoniak. Man sagt, das Bromsilber „reift", wobei sich das Bromsilberkorn vergröbert und häufig kristallinisch wird.[5]) Dieser Prozeß erfolgt besonders gut in wässerigen Lösungen, leicht in Gelatine, niemals in so hohem Grade in Gummiarabikum. Zahlreiche Nebenumstände (Mischungsverhältnisse, Temperatur, alkalische oder saure Reaktion) beeinflussen das Resultat

---

1) The Phot. Journal. 1905. Bd. 45, S. 290; Zeitschr. f. wissenschaftl. Phot. 1905. S. 291; Phot. Korresp. 1905.

2) Von Sheppard und Mees wurde z. B. die Konstante (K) für eine englische Plattensorte = 0,023 gefunden.

3) Bd. III. 5. Aufl. S. 220 dieses Handbuches.

4) Eders Jahrb. f. Phot. 1905. S. 90.

5) Schaum und Bellach, Lüppo-Cramer (Jahrb. f. Phot. 1904. S. 335).

und ihre Kenntnis ist notwendig zur Herstellung von Bromsilbergelatineplatten (s. Bd. III). Manche Bromsilberarten, welche sehr unreif sind, schwärzen sich direkt etwas rascher am Licht als rapide Trockenplatten, welche beim Entwicklungsprozeß mehr als hundertmal lichtempfindlicher sind.

Chemische Sensibilisatoren, wie Kaliumnitrit, Hydrochinon, befördern oft die direkte Schwärzung bedeutend, sind aber bei der Entstehung des latenten, entwicklungsfähigen Bildes häufig ohne oder von schädlichem Einfluß (Lüppo-Cramer).[1] [Vgl. Bd. III. 5. Aufl. S. 822.]

Deshalb ist bei der Herstellung von Auskopierpapieren (deren Hauptbestandteil Chlorsilber ist) der Zusatz geeigneter Sensibilisatoren (insbesondere überschüssige Silberoxydsalze) von entscheidender Bedeutung für die rasche, gut graduierte und kräftige Schwärzung der Kopien. Bei den Trockenplatten mit Entwicklung (Hauptbestandteil Bromsilber) ist aber die Modifikation des Bromsilbers oder der „Reifungsgrad" für die Empfindlichkeit besonders entscheidend.

Bromsilberkollodium reift nur wenig beim Erwärmen, besser beim Fällen aus ammoniakalischen Lösungen bei Gegenwart überschüssigen Bromammoniums. Es wird auch in saurer Lösung empfindlicher, wenn man es mit überschüssigem Silbernitrat (am besten nach Zusatz von ganz wenig Königswasser zum Bromsalzkollodium) mischt, damit etwa 12 bis 24 Stunden in Berührung läßt, wobei es bedeutend „reift" (empfindlicher wird), dann das überschüssige Silbernitrat (das keineswegs in allzugroßen Mengen vorhanden sein darf) mit alkoholischer Chlorzinklösung oder dergl. vermischt, bis letzteres im Überschuß vorhanden ist; die resultierende, etwas chlorsilberhaltige Bromsilberkollodiumemulsion wird mit Wasser gewaschen. Unreifes und reifes Bromsilberkollodium differiert an Empfindlichkeit insbesondere beim chemischen Entwicklungsverfahren nicht selten um das 10fache. Bei Gelatineemulsion sind die Differenzen noch viel bedeutender.

Das Bromsilberkollodium wird durch Zusatz von Silbernitrat (in Form eines Bades; naß belichtet) ungefähr 5mal empfindlicher sowohl beim Entwicklungsprozeß mit chemischer, als auch besonders mit physikalischer Entwicklung, welch letztere in solchen Fällen ausnahmsweise die chemische Entwicklung an Empfindlichkeit überholen kann.

Der Reifungsprozeß der Bromsilbergelatine entspricht nach Quincke[2] der Flockung trüber Lösungen; er besteht in einem längeren Erwärmen einer trüben Lösung von Bromsilberleim, wobei die kleinen schwebenden Teilchen zu größeren Schaumflocken, größeren „Körnern" vereinigt werden; die „Körner" der gereiften

1) Phot. Korresp. 1903. S. 26.

2) Eders Jahrb. f. Phot. 1905. S. 1.

[redacted]

Bromsilbergelatineplatten bestehen nach dieser Anschauung aus ölartigem Bromsilberleim, nicht aus Bromsilber.

Für Chlorsilberemulsionen gelten so ziemlich (wenn auch nicht ganz genau) dieselben Regeln für die Vorgänge beim Reifen, wie beim Bromsilber. Bisher gelang es nicht, das Chlorsilber (welches schwächere Entwickler erfordert) zu derselben Höhe der Empfindlichkeit im Entwicklungsverfahren zu treiben, wie Bromsilber.

Auch Jodsilber ist in Form von Gelatineemulsionen einer „Reifung" zugänglich, was besonders Lüppo-Cramer studierte. Jodsilberkollodiumemulsionen finden keine Verwendung in der photographischen Praxis. Dagegen hat sich Jodsilber im nassen Kollodiumverfahren mit physikalischer Entwicklung in der Reproduktionsphotographie sehr bewährt. Mischt man dem Jodsilber beim nassen Verfahren etwa $^1/_3$ bis $^1/_5$ Bromsalz bei, so steigt die Empfindlichkeit wesentlich (s. Bd. II). Jodsilberplatten verlangen stets Anwesenheit von Silbernitrat oder anderen Jodabsorptionsmitteln als Sensibilisator, wenigstens im Kollodiumverfahren (Unterschied von Bromsilber).

Bei allen Negativverfahren mit Entwicklung, bei welchen Farbenempfindlichkeit verlangt wird, sind die Farbensensibilisatoren (s. d.) von Wichtigkeit.

22. Chemische Sensibilisatoren und Farbensensibilisatoren.

Es wurde bereits oben (s. S. 23) erwähnt, daß die Lichtempfindlichkeit des Chlor-, Brom- und Jodsilbers beim direkten Schwärzungsprozeß im Lichte durch „chemische Sensibilisatoren" oder, wie man sie auch nennt, „Sensitatoren" (d. s. Substanzen, welche Chlor, Brom und Jod chemisch binden) gesteigert wird. Man kann dies bei Versuchen am weißen Tageslicht konstatieren, ebenso im Sonnenspektrum, im farbigen Lichte. Dabei wird die Eigenempfindlichkeit der Silberhaloide AgCl, AgBr, AgJ gegen farbiges Licht durch die chemischen Sensibilisatoren im wesentlichen insofern nicht geändert, als die Maximalwirkungen des farbigen Lichtes annähernd gleich bleiben. Das Chlorsilber, in Form von Gelatine und Kollodiumemulsion, besitzt mit oder ohne chemische Sensibilisatoren die Maximal-Lichtempfindlichkeit im Ultraviolett an der Grenze des Violett; Bromsilbergelatine im Hellblau; Bromsilberkollodium (als Emulsion) im Dunkelblau; Jodsilber im Blauviolett. Die Sensibilisatoren erhöhen die Gesamtempfindlichkeit, ohne die relative Farbenempfindlichkeit wesentlich zu beeinflussen.

Färbt man jedoch Chlorsilber oder Bromsilber — sei es auf Papier gefällt und gewaschen, sei es in Form von Gelatine-, oder Kollodium-

Emulsions- oder Badeplatten — mit gewissen Farbstoffen, z. B. Eosin, Rhodamin, Cyanin, Isocyaninen usw., so wird der Farbstoff hartnäckig vom Silberhaloid festgehalten und widersteht dem Waschen mit Wasser. Derartig gefärbte Chlor- und Bromsilberschichten erhalten eine gesteigerte Empfindlichkeit annähernd für jene Strahlenbezirke, welche diese Farbstoffe absorbieren (in der Regel etwas gegen die rote Seite des Spektrums verschoben), d. h. Eosin steigert die Empfindlichkeit für Grün, Rhodamin für Gelb und Grün, Cyanin für Orange, Isocyanine für Orange bis Grün. Daneben bleibt die Eigenempfindlichkeit des Silbersalzes bestehen, so daß z. B. eine mit Eosin gefärbte Chlorsilberplatte ihre Eigenempfindlichkeit im Ultraviolett bis ins Violett besitzt, dazu aber noch hohe Empfindlichkeit im Grün bekommt. Dies gilt sowohl für die direkt sichtbare Schwärzung, als auch für das latente entwicklungsfähige Lichtbild. Da selbstverständlich die Lichtbilder mit Entwicklung eine viel kürzere Belichtungszeit erfordern, so ist der Nachweis der Wirkung der Farbensensibilisatoren auf Brom- und Chlorsilber mit chemischer und physikalischer Entwicklung leichter zu erbringen und geschah zuerst durch H. W. Vogel,[1]) und wurde durch Eder und Valenta genauer studiert;[2]) Andresen[3]) beobachtete zuerst die Wirkung der Farbensensibilisatoren im direkten Auskopierprozeß bei Bromsilberpapier und Eder wies nach, daß die Sensibilisierungsmaxima in beiden Fällen sowohl für AgBr als AgCl identisch sind;[4]) es gilt nach Eder die Regel, daß die durch Eosinfarbstoffe bewirkten Sensibilisierungsmaxima sowohl für photographische direkte Schwärzung als für Entwicklungsbilder beim Brom- und Chlorsilber an annähernd derselben Stelle auftreten und daß diese Stelle von dem Absorptionsspektrum des Farbstoffes dominiert wird; dieselbe Regel gilt für viele (nicht alle) Farbstoffe (Eder).[4])

Wird eine Silberplatte mit Jodbromdampf empfindlich gemacht, dann mit einer Lösung von Erythrosinsilber und Ammoniumpikrat übergossen, so wird sie „orthochromatisch“, d. h. die Entwicklung mit Quecksilberdampf gibt ein Bild des Sonnenspektrums über *D*, mit einem Minimum der Wirkung im Grün. — Gut wirkten Gemische von Erythrosinlösung mit Tannin und Gummi und nachfolgendem sauren Eisenvitriol-Silberentwickler.[5])

---

1) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien, mathem.-naturw. Kl. 1902. Abt. IIa. Bd. 111, S. 888.

2) Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. 1904. Wien und Halle.

3) Vergl. Bd. III. 5. Aufl. S. 764.

4) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. Juli 1902.

5) Jahrb. f. Phot. 1898. S. 466.

[redacted]

Das mit Eosin oder dergleichen Farbstoffen gefärbte Bromsilber oder Chlorsilber geht vielleicht eine chemische Verbindung mit dem Farbstoff ein; vielleicht bilden sich Spuren von Eosinsilber, welches in reinem Zustande darstellbar ist (Fällung von Silbernitrat und Eosin) und für sich allein eine hohe Lichtempfindlichkeit im Grün des Spektrums zeigt. Immerhin ist es aber auffallend, daß die Bildsubstanz des latenten Lichtbildes im Grün in beiden Fällen wahrscheinlich Silbersubbromid ist und von derselben Art zu sein scheint, wie das im violetten Licht gebildete (Eder, s. unten); es muß also das Bromsilbermolekül selbst in Mitleidenschaft gezogen worden sein, auch in jenen farbigen Bezirken des Spektrums, für welche es bei Abwesenheit des Farbstoffs nicht (oder fast nicht) empfindlich ist. Behandelt man das mit Farbstoffen (Eosin) gefärbte Bromsilber mit genügend starken Bromkaliumlösungen, so wird der Farbstoff verdrängt und das Bromsilber zeigt nach dem Waschen mit Wasser nicht mehr die dem Farbensensibilisator charakteristische Farbenempfindlichkeit. Über den Einfluß von Salzen auf angefärbtes Bromsilber vergl. Lüppo-Cramer.[1])

Jodsilber ist merkwürdigerweise der Wirkung der Farbensensibilisatoren nicht oder fast nicht zugänglich, so daß man es zur Herstellung farbenempfindlicher Platten nicht verwenden kann.[2])

Bromsilbergelatine ist sehr gut der Farbensensibilisierung zugänglich; noch besser aber wirken die Farbstoffe auf Bromsilberkollodium, manche (z. B. Eosin) besonders bei Gegenwart von Silbernitrat, andere am besten ohne Silbernitrat (z. B. Äthylviolett); die meisten der Farbstoffe (z. B. Äthylviolett) fallen sehr gut aus wässeriger Lösung an das Bromsilber, nicht aber aus alkoholischer; manche, wie Eosinsilberlösungen, fallen auch aus alkoholischen Lösungen an das AgBr; mitunter wirkt Ammoniak günstig beim Sensibilisieren mit Farbstoffen, oft wieder nicht, so daß die Art der Behandlung individualisiert werden muß. Stets aber muß der Farbstoff direkt ans Bromsilber- oder Chlorsilberkorn fallen, wenn er sensibilisierend wirken soll. Farbstoffe, welche das AgBr oder AgCl nicht deutlich färben, sind keine Sensibilisatoren; aber man darf den Satz nicht umkehren, weil manche Farbstoffe das Silbersalz direkt färben und dennoch keine oder schlecht wirkende Farbensensibilisatoren sind.

Chlorsilber ist in hohem Grade einer Sensibilisierung durch Farbstoffe fähig. Bromsilberemulsionen, welche kleine Mengen Chlor-

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1902. S. 57.

2) H. W. Vogel, Schuhmann, Eder, ferner Lüppo-Cramer (Jahrb. f. Phot. 1903. S. 46; 1904. S. 390).

silber enthalten, lassen sich mit Farbensensibilisatoren (z. B. Cyanin, Isocyanine wie Äthylrot, Pinachrom usw.) häufig mit besserem Erfolge behandeln, als reine Bromsilberemulsionen. Ein kleiner Gehalt einer Brom- oder Bromchloremulsion an Jodsilber schadet der Farbensensibilisierung nicht. Näheres s. Bd. II und Bd. III dieses Werkes.

Sehr feinkörnige oder kolloidale Bromsilbergelatine läßt sich leichter mit Farbstoffen optisch sensibilisieren als grobkörniges (hochempfindliches) Bromsilber (Lüppo-Cramer).[1])

23. Theorien über die Substanz des latenten Lichtbildes.

Das latente Lichtbild besteht aller Wahrscheinlichkeit nach aus einer Art Silbersubbromid.[2]) Dafür spricht der Umstand, daß das latente Lichtbild durch Bromierung (Brom, Perbromide), durch Chlor, Perchloride, Jod oder Oxydationsmittel (Chromsäure, Persulfat, Hypermanganat usw.) zerstört wird.[3]) Die Annahme, daß im latenten Lichtbilde Partikelchen von metallischem Silber zugegen seien, daß also die Dissoziation oder Spaltung des Bromsilbers im Lichte nicht beim Subbromid stehen bleibe, sondern bei den minimalen Lichtwirkungen des unsichtbaren, latenten Bildes bis zur Ausscheidung von metallischem Silber fortschreite, wurde gleichfalls gemacht (sog. „Silberkeimtheorie“);[4]) nach der Silberkeimtheorie sollen die Partikelchen metallischen Silbers durch den bloßen Kontakt mit Bromsilber dessen Reduktionsfähigkeit im chemischen Entwickler erhöhen; das Experiment zeigt aber, daß das Einimpfen solcher Silberkeime keineswegs die so wesentliche gesteigerte Reduzierbarkeit des Bromsilbers herbeizuführen vermag;[5]) ferner ist das latente Lichtbild, ebenso wie

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1905. S. 61.

2) Man hat hier nicht nur an reines Halbchlorsilber (Ag_2Cl) zu denken, sondern an einen Komplex von Bromsilbermolekülen, in welchem minimale Mengen Brom abgespalten sind und vielleicht feste Lösungen von Silberphotochlorid ($Ag_x Br_{x-y}$) in Bromsilber repräsentieren.

3) Vergl. Bd. III. 5. Aufl. S. 72. — Eisenchlorid zerstört (nach der Belichtung) das latente Lichtbild auf Bromsilber; tränkt man aber eine Bromsilberkollodiumplatte vor der Belichtung mit Eisenchlorid, so entsteht wohl ein latentes Lichtbild, aber man muß mindestens sechsmal länger belichten; dagegen wirkt Kaliumhypermanganat sowohl vor als nach der Belichtung gleichmäßig zerstörend ein (Lüppo-Cramer, Phot. Korresp. 1901. S. 218).

4) Der Urheber der Theorie, daß im latenten Lichtbilde das Silberhaloid in metallisches Silber übergeführt worden sei, ist Arago [1839] (s. Eders Ausführl. Handb. d. Phot. II. 2. Aufl. S. 111), in neuerer Zeit vertrat sie Abegg (s. Bd. III. 5. Aufl. S. 33), während Choiselot und Ratel im Jahre 1843 zuerst die Entstehung von Silbersubjodid (Ag_2J) im Lichtbilde annahmen (a. a. O. S. 111).

5) Vergl. Luther, sowie Abegg und Herzog (Jahrb. f. Phot. 1900. S. 549).

[redacted]

das synthetisch dargestellte Subbromid weit beständiger gegen Salpetersäure als metallisches Silber, so daß die Silberkeimtheorie einen geringen Grad von Wahrscheinlichkeit gegenüber der Subbromidtheorie besitzt.[1])

Bei der Strukturtheorie des latenten Bildes nimmt man an, daß das latente Lichtbild auf Bromsilber und dergl. keine chemische Zersetzung, sondern eine Art physikalischer Veränderung erleide, indem z. B. andere Bromsilbermodifikationen entstehen oder die Zerlegung komplexer Molekülgruppen in einfache erfolge.[2]) (Vergl. Bd. III. 5. Aufl. S. 74.) J. Joly sprach (1905) die Vermutung aus, daß die BrAg-Atome im latenten Lichtbilde durch photoelektrischen Einfluß ionisiert, nicht aber chemisch reduziert seien.[3]) Diese Theorien der physikalischen Änderungen des Bromsilbers im latenten Lichtbilde sind unzulänglich, weil das bloß physikalisch veränderte Bromsilber in allen seinen Modifikationen sich glatt in Fixiernatron weglösen läßt (vergl. S. 300). Das im Lichte veränderte Bromsilber hat jedoch eine wahre chemische Zersetzung (Reduktion) erlitten, weil es beim Fixieren unsichtbare Bildreste hinterläßt, welche mit physikalischen Entwicklern höchst deutlich entwickelt (verstärkt) werden können, wozu insbesondere Kogelmann,[4]) Lüppo-Cramer und Eder reiches Versuchsmaterial[5]) beibrachten. — Wir müssen deshalb der Silbersubbromidtheorie die größte Wahrscheinlichkeit zuerkennen und nehmen gemäß derselben an, daß die Substanz des latenten Lichtbildes auf Brom-, Chlor- oder Jodsilber aus Subhaloiden besteht, wenn es auch nicht ausgeschlossen ist, daß physikalische Veränderungen des Bromsilbers neben der chemischen Zersetzung erfolgen können.

24. Chemische Eigenschaften der Bildsubstanz des latenten Lichtbildes auf Bromsilber.

Photographische Bromsilberschichten für den Hervorrufungsprozeß werden in der Regel erzeugt durch Emulsionieren von Silbernitrat mit Bromsalzen in Gelatine oder Kollodium oder durch Baden von Bromsalzkollodium in sehr starken Silberlösungen.

---

1) Über die Silbersubbromid-Theorie contra Silberkeim-Theorie siehe J. M. Eder (dessen Jahrb. f. Phot. 1900. S. 80).

2) Schaum spricht die Ansicht aus, daß auch bei der Annahme der „physikalischen Änderung" des Bromsilbers im latenten Lichtbilde das Licht einen mit Zunahme der freien Energie verknüpften umkehrbaren Vorgang herbeiführen müßte, damit ein reaktionsfähigeres (im Entwickler leichter reduzierbares) Bromsilber entstehe (Physik. Zeitschr. Bd. 2. S. 538).

3) Brit. Journ. of Phot. 1905. S. 551.

4) Kogelmann, Die Isolierung der Substanz des latenten Bildes. 1894.

5) Phot. Korresp. 1901 bis 1905.

Beide Arten von Bromsilber (das aus wässerigen und das aus alkoholätherischen Lösungen präzipitierte Bromsilber) sind photographisch nicht identisch, weil die gereifte Bromsilbergelatine das Maximum ihrer Lichtempfindlichkeit im Hellblau des Sonnenspektrums[1]) hat, Bromsilberkollodiumemulsion aber (auch wenn sie tunlichst gereift ist) im Indigoblau (nahe gegen Blauviolett zu); ersteres kann durch Kochen oder Behandeln mit Ammoniak sehr hoch empfindlich gemacht werden, bei letzterem gelingt dies nur in viel geringerem Maße.

Auch das latente Lichtbild auf Bromsilberkollodium- und Bromsilbergelatineplatten zeigt einige Differenzen.

Lösungen von Bromkalium oder -ammonium sind ohne merklich schädliche Wirkung auf das latente Bild auf Bromsilbergelatine, dagegen wird das latente Bromsilberkollodiumbild von löslichen Alkalibromiden stark geschwächt, resp. zerstört (Lüppo-Cramer).[2])

Beide Arten von Bromsilberemulsionen lassen sich sowohl chemisch (z. B. mit Hydrochinon + Alkalikarbonat) als physikalisch (z. B. mit Eisenvitriol + Silbernitrat) entwickeln, jedoch ist die Gelatineemulsion für physikalische Entwicklung schlechter geeignet als Bromsilberkollodium, z. B. kann man Bromsilberkollodium herstellen, welches bei Silbernitratüberschuß (10prozentiges Silberbad) mit physikalischem Entwickler (Eisenvitriol) lichtempfindlicher ist als mit chemischer Entwicklung, während bei Bromsilbergelatine stets die ohne Silbernitratüberschuß mit chemischer Entwicklung erzeugten Negative die (praktisch) kürzeste Belichtung gestatten; ein großer Teil dieses differenten Verhaltens beider Arten von Bromsilberemulsion dürfte aber auf Rechnung des Bindemittels und Art des Lösungsmittels während der Emulsionierung zu setzen sein.

Im allgemeinen kann man die chemischen Eigenschaften des latenten Bromsilberbildes in Form von Kollodiumemulsionen am besten studieren, weil das Kollodium energischen Reagentien (wie konzentrierter Salpetersäure) besser standhält als Gelatine; jedoch gelingen die Versuche auch mit Gelatineplatten, eventuell wenn man sie durch Härten mit Formalin oder Alaun widerstandsfähiger macht.

---

1) Das aus Bromkadmiumkollodium durch Baden in wässeriger Silbernitratlösung präzipitierte (unreife) Bromsilber nähert sich in seiner Spektralempfindlichkeit gegen Hellblau (bis über *F*) sehr jener der Bromsilbergelatinetrockenplatten, auch wenn ersteres physikalisch, letzteres chemisch entwickelt wird. Die relative Farbenempfindlichkeit der Bromsilberkollodiumemulsion aber reicht nicht so weit ins Hellblau, sondern endigt im dunkleren Blau (E.).

2) Phot. Korresp. 1902. S. 634.

[redacted]

Die chemischen Eigenschaften der Bildsubstanz des latenten Bromsilberbildes sind:

1. Das latente Bromsilberbild besteht wahrscheinlich aus einer Art Silbersubbromid, vielleicht einer festen Lösung von Halbbromsilber in Bromsilber oder vielleicht aus mehreren verschieden zusammengesetzten Subbromiden von der allgemeinen Formel $Ag_x Br_{x-y}$, d. h. es wird eine unendlich kleine Menge (y) von Brom abgespalten, niemals aber scheint die Reduktion im normalen latenten Bilde bis zur Bildung von metallischem Silber vorzuschreiten. Das latente Lichtbild hält nämlich sehr lange der Behandlung mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,20 bis 1,40 stand, welche metallisches Silber sofort auflösen würde. Allerdings wird das Lichtbild durch Salpetersäure an den schwächer belichteten Teilen geschwächt und allmählich, bei sehr langer Behandlung (z. B. 10 Minuten lang bei 15° C. mit konzentrierter Salpetersäure) mehr und mehr zerstört.

Es ist übrigens wahrscheinlicher, daß das latente Lichtbild auf Bromsilber nicht einheitlich aus einer einzigen Art von Silbersubbromid besteht; man weiß, daß das Subbromid eine sehr komplizierte, variable Verbindungsreihe bildet, bei welcher es viel wahrscheinlicher ist, daß im Lichte mehrere Arten des Silbersubbromids sich bilden, als daß eine einzige Art dabei entsteht.

In der Tat hat Eder nachgewiesen, daß das auf Bromsilber (in Kollodium) bei Gegenwart von viel Salpetersäure nebst Silbernitrat entstehende latente Lichtbild ein gegen Salpetersäure gut widerstandsfähiges Subbromid enthält, während bei dem reinen Bromsilber (in Form von gewaschener Kollodiumemulsion) ein latentes Lichtbild zustande kommt, das von Salpetersäure viel leichter zerstört wird. Beide verschiedene Arten von Subbromid lassen sich aber physikalisch und chemisch entwickeln.

Auch bei Abwesenheit von Silbernitrat gelingt der Versuch mit gewaschenen Bromsilberkollodiumemulsionen; es hindert Salpetersäure nicht das Zustandekommen des latenten Lichtbildes, aber schwächt nach der Belichtung angewendet das latente Lichtbild (Lüppo-Cramer.)[1]) [Vergl. S. 282.]

2. Das latente Lichtbild besitzt dieselbe Farbe wie reines Bromsilber, ist aber in wässerigem Ammoniak schwerer auflöslich.

Wird eine belichtete Bromsilberkollodiumplatte[2]) mit starkem Ammoniak (spez. Gew. 0,91) fixiert, so lösen sich die belichteten

---

1) Lüppo-Cramer (Phot. Korresp. 1901. S. 155).

2) Man übergießt eine Glasplatte mit Bromsilberkollodiumemulsion, badet in Wasser, belichtet die noch feuchte Platte im Chapman Jones-Sensitometer bei Auerlicht im Abstand von ungefähr 40 cm während 5 bis 10 Minuten und taucht dann in Ammoniak.

Teile langsamer, als die nicht belichteten Bromsilberstellen, so daß man bei großer Vorsicht eine Trennung beider vornehmen kann. Auch dann, wenn man die Platten (Bromsilberkollodium) nach dem Belichten mit konzentrierter Salpetersäure behandelt, bleibt diese Differenz der Löslichkeit von belichtetem und unbelichtetem Bromsilber noch immer bestehen (Englisch,[1]) Eder, s. S. 294).

Diese Schwerlöslichkeit des belichteten Bromsilbers erstreckt sich auch auf die ganz kurz belichteten (also auf die weißen, nicht sichtlich gefärbten) Bromsilberstellen und die unlöslichen Bildstellen zeigen die Farbe des reinen Bromsilbers. Es ist also ganz leicht verständlich, warum man das „latente", kurz belichtete Bild nicht direkt wahrnehmen kann.[2])

Diese in Ammoniak unlösliche Bildsubstanz des latenten Bromsilbers bildet deutliche, massig in der Schicht liegende, weißliche Niederschläge, welche in den stark belichteten Stellen in dichteren Massen liegen als in den kurz belichteten (Eder).

Schon nach sehr kurzer Zeit aber wirkt das Ammoniak zerstörend auf diese Bildschichten und fixiert die Bromsilberkollodiumplatte blank aus, jedoch entzieht sich ein kleiner Teil des Silbersubbromids (jedenfalls nachdem er zufolge längerer Einwirkung des Ammoniaks eine weitere chemische Abspaltung erlitten hat) der Auflösung und zwar bleiben abgestufte Bildreste zurück, welche sich neuerdings physikalisch entwickeln lassen, annähernd in denselben Abstufungen der Schwärzung des progressiv belichteten Bildfeldes.

Offenbar spaltet das Ammoniak das weiße Subbromid $Ag_x Br_{x-y}$ in ein einfacher zusammengesetztes Subbromid (hypothetisches $Ag_2 Br$) und Bromsilber; vielleicht verläuft der Prozeß nach der Gleichung

$$\underset{\text{(unbelichtetes Bromsilber)}}{x\,Ag\,Br} = \underset{\text{(Bildsubstanz des latenten Lichtbildes)}}{Ag_x\,Br_{x-1}} + Br.$$

Das latente Lichtbild wird von Ammoniak nach längerer Einwirkung dann vielleicht nach dem Schema gespalten:

$$Ag_x\,Br_{x-1} = (x-2)\,Ag\,Br + Ag_2\,Br.$$

Da der Anteil der Schicht an $Ag_2 Br$ äußerst gering ist, so erscheint nach lang andauernder Behandlung mit Ammoniak die Platte ganz blank und durchsichtig ohne direkte wahrnehmbare Bildspur; dennoch ist eine solche vorhanden und entwicklungsfähig (s. u.).

3. Wässerige Lösungen von Fixiernatron (Natriumthiosulfat), Natriumsulfit, Cyankalium, gesättigte Lösungen von Bromammonium

1) Zeitschr. f. wissensch. Phot. 1905. S. 415.

2) Übrigens würde man auch ganz minimale Spuren von blaßviolettgefärbtem Silbersubbromid zufolge ihrer Geringfügigkeit nicht wahrnehmen können.

fixieren das latente Lichtbild auf Bromsilber scheinbar sofort gänzlich aus, so daß die Platte glasblank erscheint; es hinterbleibt aber dieselbe unsichtbare, aber dennoch (wie sub 2) nachweisbare Bildspur.

4. Wird eine Bromsilber-, Chlorsilber- oder Jodsilberplatte belichtet, dann in der sub 2 und 3 angegebenen Weise fixiert und dann physikalisch entwickelt (Entwickeln nach dem primären Fixieren), so kann man das scheinbar verschwundene Lichtbild wieder zum Vorschein bringen, wobei allerdings das Bild meistens geschwächt erscheint. Der Versuch gelingt mit Kollodium-, sowie mit Gelatineschichten.

5. Das latente Lichtbild auf Brom-, Chlor- und Jodsilber widersteht bis zu einem gewissen Grade der Salpetersäure; man kann es nach dieser Behandlung sowohl physikalisch als chemisch entwickeln.

6. Das latente Lichtbild widersteht auch ziemlich gut einer sukzessiven Behandlung mit Fixiermitteln (Natriumthiosulfat, Ammoniak, Bromammonium) und dann mit Salpetersäure. Daraus geht hervor, daß das latente Silbersubbromidbild durch diese Fixiermittel nicht in sich lösendes Bromsilber und metallisches Silber gespalten wurde, sondern daß ein Silbersubbromid (vielleicht Halbbromsilber Ag_2Br) hinterlassen wurde, weil nur diese Annahme die große Beständigkeit des Bildüberbleibsels erklären läßt. Cyankalium als Fixierer spaltet jedoch die Bildsubstanz des latenten Bildes in sich lösendes Bromsilber und metallisches Silber, denn Salpetersäure löst in diesem Falle das Bildüberbleibsel (Eder, s. S. 294).

7. Chlor, Brom, Jod zerstören sowohl vor als nach dem Fixieren das entwicklungsfähige latente Lichtbild auf Bromsilber, indem offenbar das Subbromid durch Addition von Brom usw. in das normale Silberhaloidsalz übergeführt wird.

8. Starke Oxydationsmittel (Chromsäure, Kaliumpersulfat, angesäuertes Kaliumpermanganat, Ferricyanide) zerstören das Subbromid unter Entnahme von Silber und Hinterlassung von normalem Bromsilber.

Wird eine Bromsilberkollodiumplatte belichtet, dann in konzentrierter Salpetersäure behandelt und nochmals diffus belichtet, so erhält man in der Regel beim Entwickeln ein Positiv statt eines Negativs (E. Albert).[1] Dieser Vorgang ist von Englisch und Abegg so gedeutet worden, daß merkliche Mengen belichtetes Haloid in Salpetersäure gelöst wurden; Lüppo-Cramer hält dies für unzutreffend und nimmt an, daß das unbelichtete Kollodbromsilber durch die Salpetersäure nicht merklich weniger empfindlich werde, während das latente Bild zerstört wird und mit der Zerstörung des Keimes innerhalb eines Molekülkomplexes eine Empfindlichkeitsverringerung eintritt.

---

1) Phot. Korresp. 1901. S. 563; Zeitschr. f. wissensch. Phot. 1904. S. 415.

Alle diese Beobachtungen lassen sich mittels der Silbersubbromidtheorie erklären, wenn man annimmt, daß ein Rest einer Art von besonders beständigem Silbersubbromid der Fixierung sich entzieht, welches der Salpetersäure eine Zeitlang widersteht, um schließlich dennoch in metallisches (sich auflösendes) Silber und Bromsilber gespalten zu werden.

Vielleicht hat auch Schaum recht, welcher annimmt, daß organische Produkte bei diesen Vorgängen eine Rolle spielen.

Englisch zeigte neuerdings in einer von ihm beschriebenen interessanten Versuchsreihe,[1]) daß das latente Bromsilberbild sich auch nach dem Fixieren mit Ammoniak genau so gegen physikalische Entwickler verhält, wie nach dem Fixieren mit Thiosulfat (Fixiernatron), somit die Substanz des Bildrestes nach dem Fixieren keineswegs Schwefelsilber sein kann, wie Precht auf Grund ganz unzulänglicher Versuche behauptete; es kann sich kein Ag_2S bilden, weil beim ganzen Prozeß gar kein Schwefel Zutritt hatte. Über andere Theorien mag man noch streiten; die Prechtsche Schwefeltheorie[2]) ist aber wohl trotz aller Rettungsversuche als falsch zu bezeichnen.

Das latente Lichtbild auf Chlorsilberemulsionsplatten (Kollodium) wird von Salpetersäure vom spez. Gew. 1,15 bis 1,33 wenig angegriffen, dagegen von konzentrierter Salpetersäure (1,40), ebenso wie von Schwefelsäure geschwächt; von Salzsäure, Königswasser, Perchlorid, Ferricyankalium, Merkurinitrat usw. zerstört. Die Bildsubstanz des latenten Chlorsilberbildes ist wahrscheinlich Subchlorid (Eder und Pizzighelli).[3])

Auch Chlorsilberbilder lassen sich nach dem primären Fixieren mit Thiosulfat usw. hinterher noch physikalisch entwickeln, ähnlich wie Brom- und Jodsilber.

Das Jodsilber nimmt insbesondere bei der Entstehung des latenten Lichtbildes eine andere Stellung ein als das Brom- und Chlorsilber, ebenso wie es auch beim direkten Schwärzungsprozeß im Lichte sich wesentlich anders als das Brom- und Chlorsilber verhält; das latente Lichtbild auf Jodsilber verhält sich gegen physikalische Entwicklung viel günstiger als das Bromsilber, dagegen tritt das umgekehrte bei chemischer Entwicklung ein; ferner verschwindet in den meisten Fällen das latente Lichtbild freiwillig sehr rasch von den belichteten Platten, was beim Brom- und Chlorsilber nicht der Fall ist.

Das Jodsilber scheint ähnlich wie das Bromsilber fähig zu sein, verschiedene Arten von Silberphotojodid im latenten, entwicklungsfähigen Lichtbilde zu bilden.

---

1) Zeitschr. f. wissensch. Phot. 1905. S. 417.

2) Vergl. Eders Kritik derselben (Phot. Korresp. 1900. S. 667 und Bd. III dieses Handbuches. 5. Aufl. S. 825.

3) Vergl. Bd. III dieses Handbuches. 5. Aufl. S. 721.

Nach H. W. Vogel wird das unter einer Silbernitratlösung entstandene unsichtbare Jodsilberbild (auf nassen Kollodiumplatten) sowohl durch Jodkaliumlösung (1 prozentige Lösung während 25 Minuten) als durch gelbes Blutlaugensalz vernichtet; das unter Silbernitratlösung entstandene Bromjodsilberbild wird durch die genannten Agentien nur geschwächt; das unter gelbem Blutlaugensalz entstandene Jodsilberbild wird weder durch Jodkaliumlösung noch durch gelbes Blutlaugensalz zerstört (vergl. Bd. II. 2. Aufl. S. 35). — Wenn auch diese Reaktionen nicht scharf unterschiedlich verlaufen, so deuten sie doch darauf hin, daß die Bildsubstanz der latenten Lichtbilder auf Jodsilber je nach ihren Entstehungsumständen verschieden zusammengesetzt sein kann.

25. Über die Natur des latenten Lichtbildes

publizierte J. M. Eder eine ausführliche Untersuchung in den Sitzungsberichten der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Klasse, Bd. CXIV, Abt. IIa (1905), welche wir nachstehend im Wortlaut mitteilen.

„Die Natur des latenten Lichtbildes auf Halogensilber, welches sich durch photographische Entwickler hervorrufen läßt, ist trotz mannigfaltiger Untersuchungen nicht sichergestellt. Die sogenannte Subhaloidtheorie, welche vor einem halben Jahrhundert zuerst aufgestellt,[1]) dann wiederholt in Zweifel gezogen und von mir neuerdings an verschiedenen Stellen verteidigt wurde,[2]) hat wohl die größte Wahrscheinlichkeit für sich. Man nimmt an, daß das Bromsilber (AgBr) auch bei sehr kurzer Belichtung ein kleines Quantum (y) Brom verliert, so daß eine oder (wie ich annehme) mehrere Arten von Silbersubbromid Ag_xBr_{x-y} von unbekannter atomistischer Zusammensetzung sich bilden;[3]) Luther vermutet die Entstehung eines einzigen Subhaloides von Halbbromsilber (Ag_2Br) oder Halbchlorsilber (Ag_2Cl) und ist der Ansicht, daß sowohl das im Lichte direkt sichtbar geschwärzte als das latente Lichtbild eine identische Bildsubstanz (Ag_2Br respektive Ag_2Cl) in kleineren oder größeren Mengen enthalten; Luther hielt die Entstehung fester Lösungen zwischen Ag_2Br und AgBr für unwahrscheinlich,[4]) während nach anderen Angaben [Carey Lea, E. Baur,[5]) Günther][6]) das im Lichte veränderte Chlorsilber (respektive Bromsilber) als feste Lösung von Chlorsilber und Halbchlorsilber aufgefaßt wird, welche zu festen Phasen zusammentreten und mit zunehmender Belichtung kontinuierlich stärker geschwärzte Produkte geben.

Wir wollen zunächst festhalten, daß alle diese Theorien die Entstehung irgend eines Subhaloids bei der Belichtung annehmen, wobei jedoch die Bromabspaltung im latenten Lichtbilde stets so gering ist, daß sie sich der Wägung entzieht. Im Gegensatze zu der Subhaloidtheorie wurde die Meinung geäußert, daß im latenten Lichtbilde die Reduktion des Silberhaloids bis zu metallischem Silber geführt werden kann.

---

1) Choiselat und Ratel nahmen 1843 die Entstehung von Silbersubjodid im latenten Daguerreschen Lichtbild an (Eders Ausführl. Handb. d. Phot. II. 2. Aufl. S. 111).

2) Eders Jahrb. f. Phot. 1900. S. 80.

3) Vergl. Eders Ausführl. Handb. d. Phot. Bd. III. 5. Aufl. S. 72.

4) Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 30, S. 680.

5) Ibid. Bd. 45, S. 618.

6) Günther, Über das farbenempfindliche Chlor- und Bromsilber (Abh. d. naturh. Ges. Nürnberg. 1904. Bd. 15).

eine Ansicht, welche zuerst Arago[1]) geäußert und später Abegg[2]) in seiner „Silberkeimtheorie" neuerdings in Diskussion gestellt hatte, die nunmehr aber wenig Anhänger hat, weil sie die photographischen Entwicklungsphänomene nicht gut zu erklären vermag.

Eine andere Theorie, die Strukturtheorie des latenten Lichtbildes, nimmt keinerlei photochemische Bromabspaltung im Bromsilbermolekül an, sondern eine molekulare Änderung,[3]) z. B. Zerlegung komplexer AgBr-Molekülgruppen in einfachere[4].) Über die Ionisierungstheorie s. S. 273.

Auch A. Guntz[5]) vertritt in neuerer Zeit die Ansicht, daß das latente Lichtbild (auf Chlorsilber) eine andere physikalische AgCl-Modifikation als das normale Silberhaloid sei, aber keineswegs durch Licht chemisch gespalten werde; eine chemische Haloidabspaltung und die Bildung von Silbersubhaloid nimmt Guntz nur beim Entstehen des im Lichte direkt geschwärzten Silberhaloids an; letzteres (Silbersubchlorid, Halbchlorsilber) ist gegen Salpetersäure im Finstern (nicht aber im Lichte) beständig und wird (nach Guntz) durch Fixiermittel unter Ausscheidung metallischen Silbers und sich lösenden Silberhaloids zerlegt.

Lüppo-Cramer[6]) vertrat die Anschauung, daß das latente Lichtbild selbst aus zweierlei Bildsubstanzen, nämlich zum geringeren Teil (dem kürzer belichteten) aus einer allotropen Modifikation des AgBr bestehe, der größere (stärker belichtete) Teil des latenten Lichtbildes aber ein Silbersubbromid enthalte, also durch photochemische Halogenabspaltung entstanden sei. Neuerdings gab Lüppo-Cramer[7]) seine Hypothese jedoch als nicht genügend begründet wieder auf und schließt sich damit der Subhaloidtheorie an. Daß das im Lichte direkt geschwärzte Bromsilber ein Subhaloid sei, darüber herrscht wohl keine Meinungsdifferenz.[8])

Hardwich sowie später Sterry (siehe oben) nahmen zweierlei chemische Bildsubstanzen im latenten Lichtbild an: ein anorganisches und ein organisches; das „anorganische" soll nach dieser Anschauung durch Thiosulfatlösung zerstört werden, das letztere nicht. Diese Theorie bildete sich Hardwich auf Grund eines von ihm

1) Vergl. Eders Ausführl. Handb. d. Phot. Bd. II. 2. Aufl. S. 111.

2) Phot. Korresp. 1899. S. 276, 332 und 403. Vgl. Schaum (Physik. Zeitschr. 1901. S. 538).

3) Z. B. hielt Hardwich das latente Jodsilberkollodiumbild für molekular verändertes Jodsilber (Hardwich, Manual d. Phot. Chemie. 6. Aufl. 1863. S. 37).

4) Diese Theorie ist in neuerer Zeit wieder stark vertreten worden von Hurter und Driffield (Phot. Journ. Januar 1898); Eders Ausführl. Handb. d. Phot. Bd. III. 5. Aufl. S. 74.

5) Revue des sciences phot. 1905. S. 304; Phot. Wochenblatt. 1905. S. 81 u. 89.

6) Phot. Korresp. 1903. S. 228. — Lüppo-Cramer fand auch, daß „unreife" Bromsilber- sowie Chlorsilbergelatine nach dem primären Fixieren relativ mehr vom entwicklungsfähigen Bildüberbleibsel hinterläßt als „gereifte" Emulsion; nach Cramers Theorie würde die Entstehung des physikalischen Lichtbildes bei Rapidemulsionen der Entstehung des chemischen Subhaloidbildes vorauseilen (vielleicht entstehen aber doch in beiden Fällen Subhaloide von verschiedener Zusammensetzung und variablem Verhalten gegen Entwickler- und Fixierungsflüssigkeiten). [Vergl. S. 301.]

7) Phot. Korresp. 1905. S. 120.

8) Diejenigen Photochemiker, welche annehmen, daß das stark belichtete, direkt geschwärzte Chlorsilber aus Subhaloid (nicht aus metallischem Silber) besteht, halten um so weniger das kurzbelichtete latente Lichtbild für Silbermetall.

[redacted]

schlecht durchgeführten Experimentes. Er hatte irrtümlich geglaubt, daß reine Jodsilberkollodiumschichten das latente Lichtbild beim Fixieren verlieren und daß nur auf den mit organischen Substanzen (Eiweiß usw.) vermischten Schichten nach dem Fixieren ein entwicklungsfähiges Bild hinterbleibt; deshalb hielt er organische Substanzen für wichtige Bestandteile dieses latenten Lichtbildes. In Wirklichkeit hinterläßt aber auch eine reine Jodsilberkollodiumschicht ein latentes. entwicklungsfähiges Lichtbild nach dem Fixieren, so daß Hardwichs Beweisführung hinfällig wird.

Sterry versucht überhaupt keinen Beweis, sondern stellt ohne weiteres die These auf, daß jene Komponente des latenten Lichtbildes auf Bromsilbergelatine, welche nach dem primären Fixieren übrigbleibt, ein Zersetzungsprodukt des Bromsilbers mit der Gelatine sei,[1]) da ihm augenscheinlich ein anderer Erklärungsversuch des seltsamen Verhaltens des primär fixierten latenten Lichtbildes fehlte. Wenn man aber bedenkt, daß nicht nur Bromsilbergelatine, sondern auch Bromsilberkollodium selbst bei Gegenwart von konzentrierter Salpetersäure oder Silbernitratlösung ganz dieselben Phänomene zeigt, so wird die Existenz dieser problematischen Verbindung von Silbersubhaloid mit organischer Substanz recht fragwürdig, namentlich wenn man das Verhalten des latenten Lichtbildes auf Bromsilberkollodium gegen chemische Agentien näher studiert. Wir wollen in nachfolgender Abhandlung zur Erklärung der beobachteten Phänomene uns deshalb auf die Annahme der Existenz verschiedener Silbersubhaloide beschränken.

Die Vertreter jener Theorien, welche das latente Lichtbild als photochemische Spaltungsprodukte des Bromsilbers auffassen, insbesondere die Vertreter der Subhaloidtheorie ziehen das Verhalten des latenten Lichtbildes gegen Salpetersäure sowie andrerseits gegen Fixiernatron usw. heran, welche gewissermaßen als chemische Trennungsmittel von normalem Bromsilber. dem Subbromid oder, wie man es auch nennt, Photobromid des Silbers, voneinander sowie andrerseits zur Trennung beider von metallischem Silber dienen.

Während das Verhalten des synthetisch dargestellten Silbersubbromids und -subchlorids von Guntz, Carey Lea, Günther, Baur u. a.[2]) gegen Salpetersäure genau festgelegt ist, finden sich über das Verhalten des latenten Lichtbildes (also des bei geringer Lichtzufuhr photochemisch entstandenen hypothetischen Silbersubbromids) in der dem normalen Bromsilber nächsten Übergangsform gegen die Salpetersäure oder aufeinanderfolgende Behandlung mit Thiosulfat und Salpetersäure widersprechende Angaben, z. B. von Davanne, Lüppo-Cramer, Precht und Englisch u. a. Bald wird behauptet, das latente Bromsilberbild werde von konzentrierter Salpetersäure zerstört, bald sagt man das Gegenteil.[3]) Davanne und Lüppo-

1) Auch Silbernitrat, gemischt mit Gelatine, gibt ein Lichtbild, das nach dem primären Fixieren sich physikalisch entwickeln läßt (Sterry, Eders Jahrb. f. Phot. 1899. S. 290).

2) Vergl. die Literatur in Eders Jahrb. f. Phot. 1900 bis 1904.

3) Schon Carey Lea (vergl. dieses Handbuch Bd. II. 2. Aufl. S. 43) machte aufmerksam, daß das latente Lichtbild auf Chlorsilber, sowie auf Bromsilber durch 5 Minuten lange Einwirkung von Salpetersäure (spez. Gew. 1,36) nicht zerstört wurde, somit wahrscheinlich aus Subhaloid besteht (Phot. Korresp. 1887. S. 288). Neuerdings gab auch V. Schumann wieder an (Phot. Korresp. 1899. S. 463), daß Salpetersäure das latente Bild auf Bromsilbergelatine nicht zerstöre; auch C. H. Bothamley (Eders Jahrb. f. Phot. 1891. S. 418) machte analoge Angaben. Eder fand, daß das

Cramer[1]) geben an, daß das latente Lichtbild durch sukzessives Behandeln mit Thiosulfat und Salpetersäure vernichtet werde; Precht und Englisch behaupten das Gegenteil.[2])

Der Grund dieser Widersprüche liegt, wie ich zeigen werde, darin, daß bei den bisherigen Versuchen die für derartige komplizierte photochemische Reaktionen unerläßlichen Messungen über die zur Wirkung gelangenden Lichtmengen nicht genügend berücksichtigt wurden; ferner scheint das im Lichte geschwärzte Silbersubhaloid eine Bildsubstanz von anderer Zusammensetzung zu sein als das unsichtbare (latente) entwicklungsfähige Lichtbild, wie es überhaupt mehrere Arten von Silbersubhaloiden zu geben scheint, wie dies auch Lüppo-Cramer[3]) annimmt.

Bei früheren Versuchen hatte ich gefunden, daß es gewisse Arten von latenten Lichtbildern auf Bromsilberkollodium gibt, welche auf AgBr bei Gegenwart von Silbernitrat und viel Salpetersäure im Lichte entstehen und beständiger gegen Salpetersäure sind als metallisches Silber.[4]) Ein entscheidendes Experiment in dieser Richtung publizierte ich im Jahre 1899 (Phot. Korresp. 1899. S. 277) und schuf dadurch eine mächtige Stütze für die damals von mehreren Seiten angegriffene Silbersubbromidtheorie. Lüppo-Cramer bestätigte diese Angaben für silbernitrathaltiges Bromsilber,[5]) gab aber an, daß das latente Lichtbild auf reinem Bromsilberkollodium durch reine Salpetersäure zerstört werde;[6]) als er aber Bromsilberkollodium bei Gegenwart konzentrierter Salpetersäure belichtete, erhielt er ein entwicklungsfähiges Lichtbild, also konnte diese Säure das Entstehen des latenten Bildes nicht gänzlich hemmen.[7]) Trotz dieser und zahlreicher anderer Angaben gibt die Fachliteratur keine klaren Aufschlüsse über das Verhalten des verschieden stark belichteten reinen oder silbernitrathaltigen Bromsilbers gegen chemische Agentien und darauffolgende photographische Entwicklung der Lichtbilder. Ich werde zeigen, daß gerade in dem strittigen Falle das Verhalten der Bildsubstanz des latenten Lichtbildes

---

latente Lichtbild auf Bromsilber bei Gegenwart von konzentrierter Salpetersäure und Silbernitrat entstehe, welches hinterher der Salpetersäure sehr gut widersteht (Phot. Korresp. 1899. S. 276, 332 und 463); dies bestätigte Lüppo-Cramer (Phot. Korresp. 1901. S. 162). — Vergl. Eder, Die Silbersubbromidtheorie kontra Silberkeimtheorie (Jahrb. f. Phot. 1900. S. 80). — Wird eine Bromsilberkollodiumplatte mit konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,40) getränkt, dann belichtet, so kommt das latente Lichtbild sehr deutlich beim Entwickeln zum Vorschein. Wird aber das Bromsilberkollodium allein belichtet, erst hierauf mit konz. Salpetersäure behandelt, so verschwindet das latente Lichtbild und läßt sich nicht mehr entwickeln (Lüppo-Cramer, Phot. Korresp. 1901. S. 155), oder richtiger gesagt: das latente Lichtbild wird an den schwächer belichteten Teilen zerstört, an den stärker belichteten aber nur geschwächt, aber binnen 5 bis 10 Minuten selbst von konzentrierter Salpetersäure nicht gänzlich zerstört (Eder).

1) Phot. Korresp. 1901. S. 357.

2) Zeitschr. f. wiss. Phot. 1904. S. 413 und 415.

3) Phot. Korresp. 1901. S. 355; 1903. S. 275. — Lüppo-Cramer, Wissenschaftliche Arbeiten. Halle a. S. 1902. S. 49.

4) Eder (Phot. Korresp. 1899. S. 463 und 650).

5) Phot. Korresp. 1901. S. 162.

6) Dies gilt, wie ich zeigen werde, nur für relativ kurz belichtetes (nicht aber für reichlicher belichtetes) Bromsilber (Eder).

7) Lüppo-Cramer (Phot. Korresp. 1901. S. 155 und 162).

[redacted]

gegen Agentien, wie Natriumthiosulfat und Salpetersäure, in besonders hohem Grade von der zugeführten Lichtmenge beeinflußt wird. Werden die Versuche mit Berücksichtigung dieser Faktoren durchgeführt, so verschwinden zahlreiche bisher bestehende Widersprüche und die Silbersubhaloidtheorie erhält gleichzeitig eine mächtige Stütze.

Verhalten des normalen latenten Lichtbildes auf BrAg gegen Salpetersäure.

Verläßliche photometrische Messungen über den Zusammenhang der Stärke der Belichtung auf das Verhalten des entstehenden latenten Bromsilberbildes gegen Salpetersäure fehlen. Zur Untersuchung dieser Verhältnisse stellte ich zunächst eine mit bekannter Lichtmenge progressiv belichtete Bromsilberkollodiumplatte her, wozu mir ein Skalenphotometer[1]) und eine bei konstantem Gasdruck brennende Auersche Gasglühlichtlampe diente, deren optische Helligkeit = 66 Hefnereinheiten war und welche für Bromsilber die chemische Wirksamkeit = 160 Hefnereinheiten besaß.[2]) Die Belichtung der zumeist ziemlich wenig empfindlichen Bromsilberkollodiumplatten erfolgte in einem Abstande von 40 bis 50 cm bei einer Belichtungszeit von 1 bis 5 Minuten, wobei sich die wirkende Lichtmenge leicht bestimmen läßt, welche bei meinen Versuchen 6 bis 162000 Sekunden-Meter-Hefnereinheiten (S. M. H.) betrug. Bei anderen Versuchen steigerte ich die Lichtmenge durch Verwendung von z. B. $^1/_2$ bis 1 m brennendes Magnesiumband bis 1000000 S. M. H., um weiter ins Gebiet der Solarisation vorzudringen.

Es wurden ferner verschiedene Bromsilberkollodiumschichten teils mit, teils ohne Silbernitratüberschuß hergestellt und nach dem Belichten bestens gewaschen,[3]) wonach (im nassen Zustande) der Schwellenwert bei normaler Belichtung und normal chemischer[4]) oder physikalischer Entwicklung (mit Eisenvitriol und Silbernitrat in der im nächsten Abschnitt angegebenen Weise) ermittelt wurde. Auch wurde nicht nur selbsterzeugte, sondern auch käufliche Bromsilberkollodiumemulsion von E. Albert in München benutzt.

Der Schwellenwert variierte je nach dem „Reifungsstadium" des Bromsilbers in der bekannten Weise bei reinem, nicht sensibilisierten Bromsilber von 20 bis 1000 Sekunden-Meter-Hefnereinheiten (S. M. H.), Imprägnieren der Bromsilberkollodiumschicht mit Silbernitratlösung steigerte die Empfindlichkeit der Bromsilberkollodiumplatte je nach dem Reifungsgrade der Emulsion um das Vier- bis Zwölffache. Übersichtlich gestalten sich die Ergebnisse der photometrisch-sensitometrischen Untersuchungen, wenn man die wirkenden, mehr oder weniger großen Lichtmengen als Vielfache des Schwellenwertes jeder Bromsilberart ausdrückt. Man findet dann, daß

---

1) Ich benutzte das Skalenphotometer von Chapman-Jones (vergl. Eders Ausführl. Handb. d. Phot. III. Bd. 5. Aufl. S. 811). Die Gradation dieser Chapman-Jones-Skala ist derartig, daß die Undurchsichtigkeit eines Feldes zum benachbarten im Verhältnis von 1:1,5 steigt.

2) Eder (Phot. Korresp. 1902. S. 645).

3) Es kamen sogenannte gewaschene Kollodiumemulsionen zur Verwendung. Sie enthielten pro 100 cm^3 durchschnittlich 3,978 g Bromsilber. Nach dem Aufgießen auf Glasplatten und Abfließenlassen des Überschusses verblieben zirka 0,065 g Bromsilber auf 100 cm^2 Glasfläche, wobei die erstarrten und mit Wasser gewaschenen Bromsilberkollodiumschichten zirka 0,0266 mm dick waren; nach dem völligen Trocknen hatten sie durchschnittlich 0,0106 mm Dicke.

4) Ich benutze Glyzin-Pottascheentwickler (siehe: Eder, Rezepte und Tabellen f. Phot. und Reproduktionsverfahren. 6. Aufl. 1905)

die mehr oder weniger gereifte Bromsilberkollodiumemulsion bei physikalischer Entwicklung der Lichtbilder (Silbernitrat + Eisenvitriol bei Bromsilberkollodium), namentlich wenn das Bromsilber mit Silbernitrat vor der Belichtung imprägniert war, nur ungefähr $^1/_2$ bis $^1/_5$ jener Lichtmenge erfordert, welche für die chemische Entwicklung (Glyzin-Pottasche) nötig ist; auf diese Art kann man die zerstörende Wirkung chemischer Agentien auf das latente Lichtbild mit dem Belichtungsgrad photometrisch in Zusammenhang bringen und übersichtlich formulieren.

Einfluß der Salpetersäure auf das latente Bromsilberkollodiumbild.

Zum Studium des Einflusses der Salpetersäure auf das latente Bromsilberbild übergoß ich Glasplatten mit gewaschenem Bromsilberkollodium, wusch die Schicht nach dem Erstarren bestens mit destilliertem Wasser, belichtete die nasse Schicht hinter dem Skalenphotometer, tauchte die Platte dann in Salpetersäure verschiedener Konzentration, wusch und entwickelte bei einer Versuchsreihe mit chemischem Entwickler, bei anderen Versuchen entwickelte ich mit physikalischen Entwicklern, welche aber in der Regel nicht so klare Platten geben als erstere.

Es ergab sich, daß konzentrierte Salpetersäure vom spez. Gew. 1,40 bei 15° C. das latente Lichtbild auf Bromsilberkollodium nur in den schwächer belichteten Teilen binnen 5 bis 6 Minuten zerstört, und zwar bis zirka zum 15- bis 20fachen des Schwellenwertes des normalen Lichtbildes; nach 10 Minuten langer Einwirkung vernichtet die konzentrierte Salpetersäure auch stärker belichtete latente Lichtbildstellen bis zirka zum 20- bis 40fachen Schwellenwert und darüber; noch stärker belichtete Bildstellen halten aber der Salpetersäure noch länger stand, so daß sie sich immer noch, wenn auch schwach, entwickeln lassen.[1]

Sehr starke Überbelichtung führt zu sichtlicher direkter Schwärzung des Bromsilbers, jedoch wird diese Färbung selbst durch konzentrierte Salpetersäure (1,40) bei 14 bis 15° C. nicht zerstört,[2] während metallisches Silber in wenigen Augenblicken aufgelöst wird. Ungefähr in denselben Belichtungsstadien (aber nicht in unmittelbarer Abhängigkeit von der direkten Schwärzung des Bromsilberkollodiums) treten Solarisationserscheinungen auf (siehe weiter unten).

Ähnlich aber langsamer wirkt Salpetersäure vom spez. Gew. 1,30. Auch Salpetersäure vom spez. Gew. 1,20 kann als Trennungsmittel vom Silbersubbromid und metallischem Silber benutzt werden, wenigstens eliminiert Guntz aus seinen synthetisch dargestellten Silbersubhaloiden mittels solcher Säure das metallische Silber. Das latente Lichtbild wird von solchen Säuren nur teilweise angegriffen, etwa in 10 Minuten (Temperatur 14° C.) bis zum zwei- bis zehnfachen Schwellenwert, mitunter noch mehr.[3]

---

1) Bei manchem Bromsilberkollodium wirkt die Salpetersäure mehr oder weniger stark, so daß obige Zahlen nur als annähernd zutreffende Zahlen gelten können.

2) Es entspricht also den Anforderungen, welche man an das Silbersubbromid stellen darf.

3) Reine Bromsilberkollodien erhalten auch bei völligem Lichtausschluß häufig durch Salpetersäure (spez. Gew. 1,20) die Tendenz, beim physikalischen Entwickeln stark zu schleiern, während stärker konzentrierte Salpetersäure diese Eigenschaft nicht besitzt. – Ich kann somit die von Lüppo-Cramer (Phot. Korresp. 1901. S. 159; 1903. S. 671) für Bromsilbergelatine zuerst gemachte Angabe, daß Salpetersäure auch beim Lichtausschluß eine Art entwicklungsfähigen Eindruck hervorbringen könne, auch für Kollodiumplatten bestätigen, wenn auch keine unserer Theorien über die Natur entwicklungsfähiger Bildsubstanz auf Bromsilber diese Erscheinung zu erklären vermag (Eder).

Die Schwärzungskurven (Fig. 23) zeigen die mehr oder weniger durchgreifende partielle Zerstörung kurz belichteter Bromsilberschichten, eventuell die Beständigkeit des länger belichteten latenten Bromsilberkollodiumbildes gegen Salpetersäure.

Man darf somit das latente Bromsilberbild weder kurzweg als „zerstörbar“ noch als „unzerstörbar“ durch Salpetersäure erklären; vielmehr wird das schwach belichtete latente Lichtbild auf reinem Bromsilber durch Salpetersäure binnen weniger Minuten zerstört, nicht aber das reichlicher belichtete, welches nicht zerstört, sondern nur geschwächt wird. Die in unmittelbarer Berührung mit Salpetersäure oder silbernitrathaltiger Salpetersäure entstandene Substanz des latenten Lichtbildes ist aber wesentlich säurefester als die auf reinem Bromsilber entstandene Bildsubstanz und beide besitzen vielleicht verschiedene chemische Konstitution, obwohl sie sich beim gewöhnlichen photographischen Entwicklungsprozeß gegen die Entwicklungsflüssigkeit gleichartig verhalten. Darüber geben folgende Versuche Aufschluß.

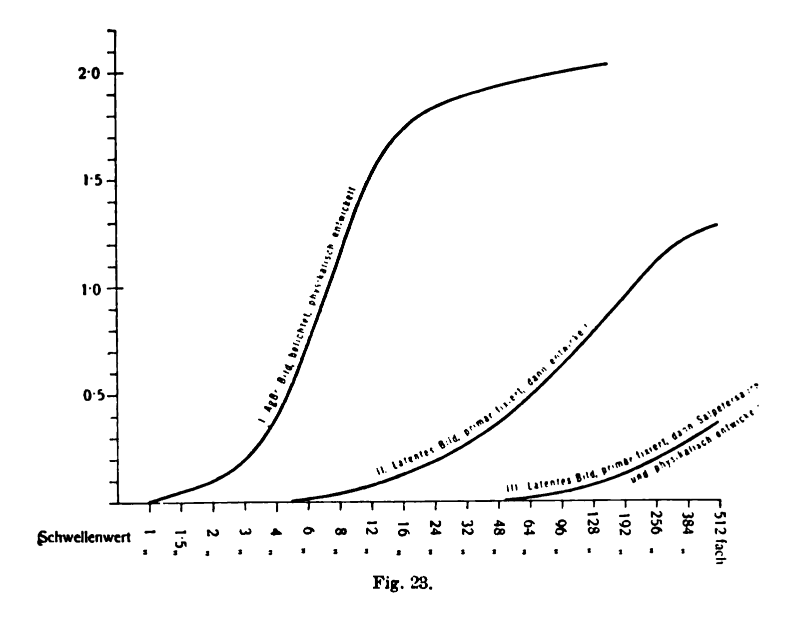


Fig. 23.

Belichtung des Bromsilberkollodiums hinter silbernitrathaltiger Salpetersäure vom spez. Gew. 1,30.

Belichtet man AgBr-Kollodium hinter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,30, in welcher man 5 % Silbernitrat aufgelöst hatte, so entsteht ein latentes Lichtbild; die Salpetersäure wirkt verzögernd, das Silbernitrat beschleunigend auf das Entstehen des latenten Bildes und so kann man mit physikalischen Entwicklern ein Bild entwickeln nach ungefähr derselben Belichtung wie bei reinen Bromsilberkollodiumplatten; nach dem Aufhören der Lichtwirkung greift die stark saure Silberlösung wohl allmählich das latente Lichtbild an und der Prozeß wird dann in geringem Grade rückläufig. Immerhin hält das hinter silbernitrathaltiger Salpetersäure vom spez. Gew. 1,30 entstandene latente Lichtbild der nachträglichen Behandlung mit dieser Säure ziemlich gut stand; es hält viel besser stand als das latente Lichtbild auf reinem, bei Gegenwart von reinem Wasser belichteten Bromsilberkollodium. Auch gegen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,40 und 1,20 ist jenes latente Bromsilberlichtbild beständiger als das

auf reinem Bromsilberkollodium entstandene latente Bild. Somit ist es möglich, daß das latente Lichtbild in diesen Fällen in seiner chemischen Zusammensetzung schwankt.

Bei meinen bisher beschriebenen Versuchen wurde der nach Behandlung mit Salpetersäure übrig bleibende Rest des latenten Bildes meistens physikalisch entwickelt. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß auch die chemische Entwicklung mit alkalischer Hydrochinon- oder Glyzinlösung ungefähr dasselbe Resultat gibt, also das latente Bildüberbleibsel sich sowohl gegenüber der einen als der anderen Entwicklerart ungefähr in demselben Ausmaß sich nachweisen läßt, jedoch ist der Schwellenwert und der Verlauf der Schwärzungskurve ein anderer (Fig. 23).

Empfindlichere (besser gereifte) Bromsilberkollodien geben Schwärzungskurven von ähnlichem Typus, welche jedoch weiter nach links im Diagramm Fig. 24 verschoben sind.

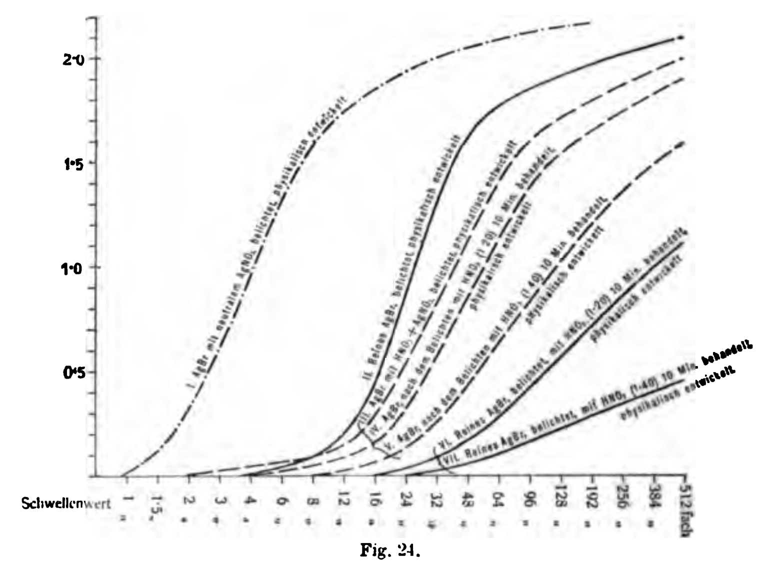


Fig. 24.

Verschiedene Dauer des Entwickelns, Änderung der Temperatur, Konzentration des Entwicklers usw. ändert die Kurven und Schwellenwerte in mannigfaltiger Weise, aber der Gesamttypus ist derselbe wie in Fig. 23 und 24.

Aus diesen Versuchen folgt, daß es verschiedene Arten von Silbersubbromid im latenten Lichtbilde zu geben scheint, welche gegen physikalische und chemische Entwickler sich ähnlich verhalten, während sie sich gegen Salpetersäure verschiedener Konzentration sehr verschieden verhalten und deutlich differente Beständigkeit äußern. Ohne Zweifel ist aber die Bildsubstanz des einigermaßen reichlich belichteten, latenten, entwicklungsfähigen Bromsilberbildes, auch in seinen unbeständigeren Formen, gegen Salpetersäure weit widerstandsfähiger als metallisches Silber.

Eine Ausnahme machen davon die ganz kurz belichteten und nicht viel über dem Schwellenwert liegenden latenten Bromsilberbilder; sie sind durch Salpetersäure leicht zerstörbar. Vielleicht ist diese Art des Silbersubbromids jene Komponente des entwicklungsfähigen Lichtbildes auf Bromsilber, welches beim Hervorrufen unterexponierter photographischer Negative merklich verflachte, abnorme Schwärzungs-

kurven in der Periode der sehr kurzen Belichtung gibt,[1]) während die normalen, regelmäßig ansteigenden Schwärzungskurven in der Periode der „korrekten Belichtung und Entwicklung“ vielleicht dem zweiten (etwas stärker zersetzten) Subbromid angehören, welches letztere aber seinerseits wieder variabel zusammengesetzt sein dürfte, je nachdem es unter Wasser, Silbernitrat oder Salpetersäure entstanden ist.

Verhalten des stark überbelichteten, solarisierten Bromsilbers gegen Salpetersäure.

Es ist aus den Versuchen von Sterry,[2]) Lüppo-Cramer,[3]) Schaum,[4]) dann aus meinen eigenen Arbeiten[5]) u. a. bekannt, daß manche Reagentien, insbesondere Oxydationsmittel, das solarisierte Bromsilberbild (s. u.) zerstören und das normale, sich entwickelnde Bild zurücklassen, ferner bei geringer Einwirkung mindestens die Solarisationsgrenze verschieben.[6]) Verläßliche photometrische Versuche mit Bromsilberkollodium liegen nicht vor. Deshalb belichtete ich derartige Bromsilberschichten im Skalenphotometer mit gewogenen Mengen von Magnesium ($^1/_2$ bis 1 g im Abstande von 10 bis 50 cm) und konnte die wirkende Lichtmenge berechnen, da ich die chemische Aktivität des brennenden Magnesiums bereits ermittelt hatte.[7])

Meine Bromsilberkollodiumplatten, welche keine hohe Lichtempfindlichkeit besaßen, verhielten sich (nach dem Waschen mit Wasser, noch feucht belichtet) gegen steigende Belichtung und chemische Entwicklung folgendermaßen:

	Belichtung S. M. H.	Schwellenwert als Einheit gesetzt
Erster Anfang des latenten, normalen Lichtbildes (Schwellenwert. . .	160	1
Kräftiger Mittelton des normalen Negativs	2400	15
Beginn der direkten photographischen Schwärzung	16000— 80000	100— 500
Beginn der Solarisation an der Grenze der neutralen Zone	16000— 80000	100— 500
Sehr starke Solarisation	320000—480000 (und darüber)	2000—3000

1) Vergl. Eder, System der Sensitometrie photographischer Platten (Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien 1899. Bd. 108, Abt. IIa, S. 1408; 1900. Bd. 109, Abt. IIa, S. 1103; 1901. Bd. 110, S. 1104).

2) Sterry (Eders Jahrb. f. Phot. 1899. S. 305).

3) Phot. Korresp. 1901. S. 351. — Lüppo-Cramer, Wissenschaftl. Arbeiten. Halle a. S. 1902. S. 39.

4) Eders Jahrb. f. Phot. 1903. S. 23 und 119; 1904, S. 425.

5) Eder (Phot. Korresp. 1902. S. 645); auch Eders Ausführl. Handb. d. Phot. 5. Aufl. Bd. III, S. 829. Der Verfasser hat insbesondere die Reaktion der Chromsäure auf verschiedene stark belichtete Bromsilbergelatine untersucht und a. a. O. beschrieben.

6) Für Bromsilbergelatine habe ich solche photometrische Studien im Solarisationsgebiete des Bromsilbers bereits veröffentlicht (siehe: Phot. Korresp. 1902. S 645; ferner: Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. Halle a. S.; Eders Jahrb. f. Phot. 1903. S. 20.

7) Vergl. Eder (Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. Abt. IIa, Bd. 102, April 1903.

Es tritt die Solarisation von reinem Bromsilberkollodium mit chemischer Entwicklung annähernd mit dem Beginne der sichtbaren Schwärzung des Bromsilbers ein; auch mit physikalischer Entwicklung tritt Solarisation ein, aber die Solarisation bleibt dann meistens hinter der direkten Schwärzung zurück.

Salpetersäure vom spez. Gew. 1,30 bis 1,40 zerstört — bei 15° bis 16° C. — das Solarisationsbild auf reinem Bromsilber schon nach ungefähr 5 Minuten, so daß die Bromsilberschicht dann beim Entwickeln ein mehr oder weniger dünnes, normales Negativ gibt. Verdünntere Salpetersäure (spez. Gew. 1,20) wirkt ähnlich, nur langsamer.

Setzt man den Schwellenwert des latenten, normalen Lichtbildes auf Bromsilberkollodium = 1 und tritt der Beginn der Solarisation mit chemischer Entwicklung ein beim 300fachen Schwellenwert, so zerstört Salpetersäure (spez. Gew. 1,20) das normale latente Lichtbild in 5 Minuten bis zum zwei- bis vierfachen Schwellenwert; das Solarisationsbild wird nach 3 bis 5 Minuten langer Einwirkung nur partiell zerstört, bei 15 Minuten langer Einwirkung aber ziemlich durchgreifend (viel mehr als das normale Lichtbild) verändert, so daß die Schicht nachher sich fast gänzlich als normales Negativ chemisch oder physikalisch entwickeln läßt. Konzentrierte Salpetersäure bewirkt diesen Prozeß noch rascher und durchgreifender.[1])

Man ersieht aus Fig. 25, wie mit zunehmender Belichtung das latente Bromsilberkollodiumbild bei der chemischen Entwicklung zur normalen Dichte ansteigt, dann tritt Solarisation und Verminderung der Dichte des Bildes beim Entwickeln ein (Kurve I); physikalische Entwicklung verhält sich ähnlich, aber wirkt weniger deutlich. II ist die Schwärzungskurve der durch direkte Lichtwirkung bewirkten unmittelbaren sichtbaren Schwärzung des Bromsilbers. III Schwärzungskurve nach Behandlung des überbelichteten Bromsilberbildes mit Salpetersäure und nachfolgender chemischer Entwicklung; IV dasselbe mit physikalischer Entwicklung.

Diese Versuche erbringen gleichzeitig den Beweis, daß die sichtbare Schwärzung des Bromsilbers nicht im ursächlichen Zusammenhange mit der Entstehung der Substanz des solarisierten Bildes zu bringen ist. In einzelnen Fällen scheinen beide Prozesse parallel zu laufen; bei silbernitrathaltigem Bromsilber tritt aber bei progressiver Belichtung sichtbare Schwärzung längst ein, bevor ein Solarisationsbild entsteht. Bei reinem Bromsilberkollodium (unter Wasser) kann man das Solarisationsbild mit Salpetersäure leicht zerstören, während das sichtbare, geschwärzte Produkt dieser Säure hartnäckig Widerstand leistet.[2])

---

1) Konzentrierte Salpetersäure (spez. Gew. 1,40) zerstört auf reinem, mit Wasser befeuchtetem und belichtetem Bromsilberkollodium nach 5 bis 6 Minuten langer Einwirkung das solarisierte Bild sogar nach ungefähr 500 bis 3000facher Überbelichtung und läßt (mit chemischer Entwicklung!) ein normal sich entwickelndes negatives Bild zurück; das schwach belichtete normale Lichtbild wird von konzentrierter Salpetersäure bis zur 20- bis 100fachen Lichtwirkung des Schwellenwertes zerstört, das stärker belichtete, normale latente Lichtbild leistet der Salpetersäure Widerstand. Physikalische Entwicklung verhält sich ungefähr (aber nicht genau) ebenso; es lassen sich aber nach der Behandlung mit Salpetersäure Reste des normalen Lichtbildes von der zirka 15fachen Belichtung über den Schwellenwert nachweisen; auch mit diesem Reagens erweist sich das solarisierte Bild als zerstört, jedoch nicht immer komplett, sondern es treten hier und da Reste von Zwittergebilden (halb negativ, halb positiv) auf.

2) Dasselbe fand Lüppo-Cramer (Phot. Korresp. 1902. S. 694).



Die Salpetersäure wirkt also auf verschieden stark belichtetes Bromsilberkollodium in variabler Weise, und zwar:

1. Das normale, kurz belichtete, latente Bild auf reinem Bromsilberkollodium wird von Salpetersäure zerstört;

2. das stärker belichtete normale Bild (Negativ) wird nicht zerstört, sondern nur geschwächt;

3. das solarisierte latente (positive) Lichtbild wird von verdünnter Salpetersäure mäßig, von konzentrierter Salpetersäure in großem Ausmaß zerstört, so daß es sich im Entwickler dann nicht mehr als solarisiertes (positives), sondern als schwaches Negativ entwickelt, dessen Dichte von der Insolation, der Dicke der sensiblen Schicht und der Art des Entwickelns abhängig ist. Wahrscheinlich handelt es sich hier um das Übereinanderlagern von zwei substantiell verschiedenen Lichtbildern.[1])

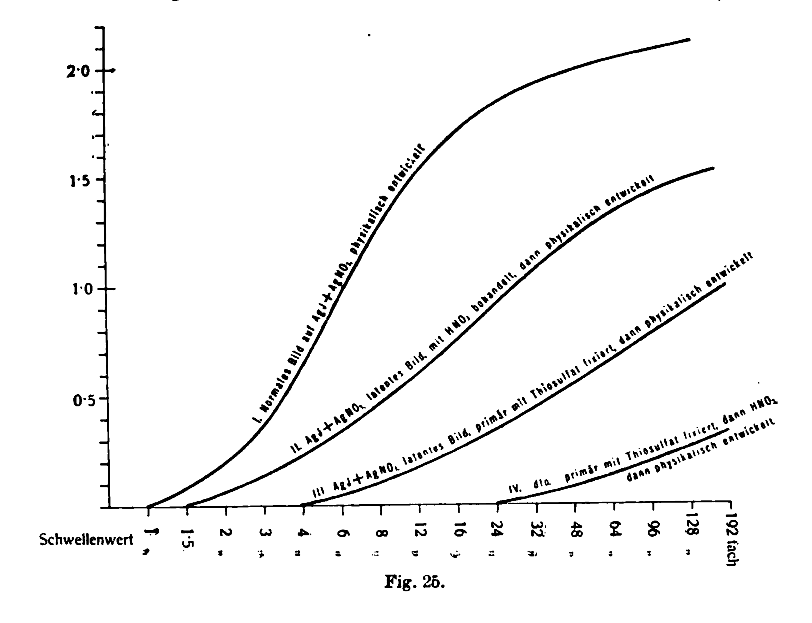


Fig. 25.

Bei silbernitrathaltigem Bromsilberkollodium (zehnprozentige Silbernitratlösung) stellt sich die Solarisation viel schwieriger ein, was ich in Übereinstimmung mit Lüppo-Cramer[2]) und anderen Angaben bei vielen Versuchen konstatierte; sie erscheint z. B. erst bei 3000- bis 5000facher Überbelichtung und tritt auch dann viel weniger deutlich hervor als bei reinem Bromsilberkollodium. Es ist bemerkenswert, daß Anwesenheit von Silbernitratlösung beim Belichten des Bromsilbers die gesamte Lichtempfindlichkeit z. B. um das Zwei- bis Vierfache steigert, aber die Solarisationsgrenze dennoch zurückdrängt, so daß die Solarisation erst bei Überbelichtung über das 3000- bis 5000fache des Schwellenwertes klar hervortritt, also viel später als bei reinem, unter Wasser belichtetem AgBr-Kollodium. Die Spuren Silbernitrat, welche dem BrAg selbst nach langem Waschen mit Wasser anhaften, bewirken die sehr rasche und dichte Schwärzung der Platte im chemischen Entwickler, so daß die Solari-

1) Englisch hatte auf Grund anderer Versuche dieselbe Ansicht gewonnen.

2) Phot. Korresp. 1904. S. 65. (Ähnlich wie Silbernitrat wirkt Kaliumnitrit.)

sation darunter stark verdeckt wird, kurz andauernde Behandlung mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,20) zwischen der Belichtung und Entwicklung verändert die Platte derart, daß die Solarisation nunmehr schon bei zirka 1000facher Überbelichtung über Schwellenwert deutlich zutage tritt. Das Solarisationsbild hält aber der Salpetersäure (namentlich stärkerer Säure) nicht dauernd stand, sondern wird mit der Zeit zerstört, so daß dann schließlich im physikalischen sowie im chemischen Entwickler ganz klare, reine Negative zum Vorschein kommen.[1])

Trennung eines Restes des latenten Lichtbildes vom normalen Bromsilber durch Natriumthiosulfat. — Eigenschaften des latenten, primär fixierten Lichtbildes.

Erzeugt man durch kurze Belichtung auf Jod-, Brom- oder Chlorsilberschichten ein „latentes" (unsichtbares) entwicklungsfähiges Lichtbild, fixiert dann mit Natriumthiosulfat, so wird die Bromsilberschicht völlig aufgelöst, die Platte wird ganz blank; es ist keine Bildspur sichtbar, aber physikalische photographische Entwickler vermögen das Lichtbild wieder hervorzurufen.[2]) Es wird in diesem Falle also das latente Bild zuerst fixiert („latentes, primär fixiertes Lichtbild") und dann erst entwickelt.[3])

---

1) Daß die Solarisationsgrenze beim Entwickeln der überbelichteten Bromsilberplatte durch sogenannte verzögerte Entwicklung (z. B. alkalischer Pyrogallolentwickler mit sehr viel Bromkalium, Entwickler mit sehr geringem Alkaligehalt usw.) weit zurückgedrängt werden kann, setze ich als bekannt voraus (siehe Eders Ausführl. Handb. d. Phot. Bd. III. 5. Aufl.; Jahrb. f. Phot. 1903. S. 20).

2) Diese Beobachtung ist sehr alt und war bereits für Kollodiumplatten von Young (1858), Davanne und Bayard (1859) u. a. gemacht worden (vergl. Eder, Ausführl. Handb. d. Phot. II. 2. Aufl. S. 43). Für Bromsilbergelatine wurden die Erscheinungen des primären, fixierten, latenten Lichtbildes auf Bromsilbergelatine zuerst von Kogelmann untersucht, dann insbesondere von Sterry (Eders Jahrb. f. Phot. 1899. S. 289), welcher fand, daß sowohl Ag Br für sich allein, als gemischt mit AgJ und Ag Cl in Form von Gelatineemulsion ein latentes Bild liefert, welches nach dem Fixieren mit Fixiernatron, Waschen und Trocknen bei Tageslicht permanent ist und doch jederzeit mit physikalischen Entwicklern entwickelt werden kann (später näher studiert von Neuhauß, Haschek, Lüppo-Cramer u. a.). Sterry zeigte, daß Gegenwart von Wasser bei der Belichtung die Entstehung des latenten Bildüberbleibsels nach primärem Fixieren fördert; ferner, daß die Solarisationserscheinungen bei sehr stark überexponierten Platten auch nach dem primären Fixieren auftreten, desgleichen Negative zweiter Ordnung bei sehr starker Überbelichtung erscheinen, während Kogelmann und Lüppo-Cramer dies nicht fanden. Sterry verfolgte diese Vorgänge bei Gelatineplatten photometrisch an der Hand von Schwärzungskurven und glaubte annehmen zu sollen, daß das normale Lichtbild auf Bromsilber unorganischer Natur sei, dagegen das nach dem Fixieren verbleibende Bildüberbleibsel irgend welche organische Substanzen als Zersetzungsprodukte der Bromsilbergelatine enthalte. Er teilt auch mit, daß Bromwasser das latente Lichtbild auf Bromsilbergelatine zerstört, und zwar auch nach dem primären Fixieren, wenn auch in letzterem Falle langsamer.

3) Der Versuch gelingt in folgender Form so sicher, daß er leicht als Vorlesungsversuch dienen kann, wenn man z. B. eine frisch gegossene Bromsilberkollodiumplatte (z. B. käufliche Albertsche Emulsion) oder eine nasse Jodsilber-

[redacted]

Als physikalische Entwickler für diese Versuche können alle Gemische schwach reduzierender Substanzen mit Silbernitrat dienen, welche langsam metallisches Silber im Entstehungszustand ausscheiden und dann (analog den Kristallisationserscheinungen aus übersättigten Lösungen) das Silberpulver in äußerst kleinen Partikelchen dort ablagern, wo belichtetes Jod-, Brom- oder Chlorsilber oder metallisches Silber oder Photobromid usw. des Silbers, eventuell Platinmoor, Quecksilberverbindungen usw. sich befinden; alle die verschiedensten Niederschläge oder Partikelchen oder mechanisch veränderten Flächen können als „Keime" für den Silberniederschlag dienen, so daß die „physikalische Entwicklung" unmittelbar nichts über die chemische Natur des „Keimes" aussagt.

Beim physikalischen Entwickeln des latenten, primär fixierten Bildes auf Bromsilberkollodium können Gemische von Eisenvitriol + Silbernitratlösung, ferner Metol + Zitronensäure + Silbernitrat[1]) oder Hydrochinon + Zitronensäure + Silbernitrat usw. dienen, jedoch ist die Empfindlichkeit dieser Entwicklerreaktion je nach der Natur des Reaktionsgemisches verschieden.

In Fig. 26 sind dargestellt:

1. Schwärzungskurve des normalen latenten Lichtbildes auf reinem (mit überschüssigem löslichen Bromid erzeugten und gewaschenen) Bromsilberkollodium mit physikalischer Entwicklung.

2. Primär mit Natriumthiosulfat fixiertes und dann physikalisch entwickeltes Lichtbild.

3. Primär fixiertes Lichtbild, gewaschen, mit Salpetersäure behandelt, dann chemisch entwickelt.

Die geringsten Spuren des latenten, primär fixierten Bromsilberkollodiumbildes konnte ich nachweisen, wenn ich die Platte in eine zehnprozentige Silbernitratlösung während ca. einer halben Minute tauchte, dann herausnahm und mit Eisenvitriollösung[2]) sofort übergoß, in der Art und Weise, wie Reproduktionsphotographen ihre nassen Kollodiumplatten entwickeln. Dabei muß man Sorge tragen, daß fast alle Silberlösung mit der Eisenvitriollösung auf der Platte bleibt. Nach längstens einigen Minuten entwickelt sich auf der anfänglich glasklaren Platte ein deutliches Negativ, ein Beweis, daß das Natriumthiosulfat das unsichtbare latente Lichtbild nicht beseitigt hat, sondern einen materiellen Bildrest hinterließ, welcher durch naszentes Silber deutlich sichtbar (hervorgerufen) wird.

---

kollodiumbadeplatte (wie sie Reproduktionsphotographen verwenden) in die Kamera mit einem lichtstarken Objektive (z. B. mit der Blende $d = f/6$) bei diffusem Tageslichte auf eine grobe Druckschrift belichtet (z. B. 5 Minuten lang), das latente Lichtbild primär fixiert und dann erst mit Silbernitrat und Eisenvitriol entwickelt; es entwickeln sich die dem Fixierbade widerstehenden Bildüberbleibsel zu sehr deutlichen Negativen. Über die wahrscheinliche chemische Natur dieser Bildüberbleibsel soll weiter unten gesprochen werden.

1) Vergl. Eder, Rezepte und Tabellen für Photographie und Reproduktionstechnik, welche an der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien angewendet werden. 6. Aufl. 1905. S. 27.

2) Als Entwickler diente folgende Lösung: 4 g Eisenvitriol, 3 cm³ Essigsäure, 3 cm³ Alkohol und 200 cm³ Wasser. Dieser Entwickler ist absichtlich doppelt so stark verdünnt als der gewöhnliche photographische Eisenentwickler, weil er dann regelmäßiger wirkt, was bei diesen Versuchen wichtig für das Gelingen ist. Alter, an der Luft etwas gelb gewordener Eisenvitriolentwickler wirkt besser als frischer (Eder).

Das Bromsilberkollodium wurde also bei meinen Versuchen auf Glasplatten gegossen, nach dem Erstarren mit Wasser gewaschen, hinter einem Skalenphotometer oder in der Kamera belichtet, dann in Natriumthiosulfatlösung (1:5 bis 1:10) fixiert ($^1/_2$ bis 2 Minuten, jedoch ändert auch mehrstündiges Fixieren das Resultat wenig), hierauf in der oben angegebenen Weise physikalisch entwickelt.

Das primär fixierte Lichtbild erscheint dann ziemlich kräftig und abgestuft; ein kleiner Teil des kürzest belichteten, normalen, latenten Lichtbildes wird durch das Natriumthiosulfat zerstört, bis zu ca. dem vier- bis zehnfachen Betrag des Schwellenwertes des normalen Lichtbildes; z. B. ist der Schwellenwert für Bromsilberkollodium mit physikalischer Entwicklung = 80 S. M. H. (Sekunden-Meter-Hefnereinheiten), dann ist nach primärem Fixieren und physikalischer Entwicklung die erste Bildspur beim Schwellenwert 340 bis 800 S. M. H. nachweislich, bei anderen Kollodiumemulsions-

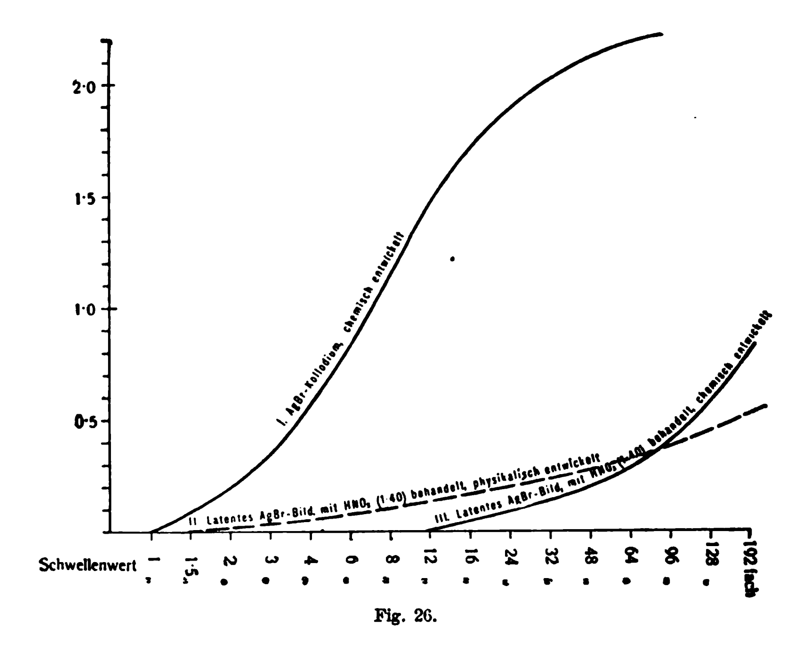


Fig. 26.

proben sogar noch viel später. Gleichzeitig sinkt die Intensität der Mitteltöne wesentlich, so daß man, um einigermaßen kräftige Mitteltöne zu erzielen, für die Entwicklung des primär fixierten latenten Bildes länger belichten muß als bei normaler Entwicklung oder man muß länger entwickeln, wonach die Schwärzung steigt. Es liegt also eine partielle Zerstörung des schwachen latenten Lichtbildes und Verflachung der photographischen Schwärzungskurve (Änderung der Gradation) vor. Das quantitative Ausmaß der erwähnten partiellen Zerstörung des latenten Lichtbildes hängt von der Modifikation des Bromsilbers (mehr oder weniger gereift)[1] ab und schwankt nach meinen Beobachtungen vom $1^1/_2$- bis zum zehnfachen Betrage des Schwellenwertes, je nachdem das Br Ag bei Gegenwart von Essigsäure und überschüssigem löslichen Bromid oder mit Ammoniak oder mit überschüssigem Chlorid hergestellt war.

1) Ähnliche Beobachtungen machte Lüppo-Cramer (Phot. Korresp. 1903. S. 229).

[redacted]

Die chemische Natur der nach dem primären Fixieren übrigbleibenden Bildspuren entzieht sich wegen ihrer außerordentlich kleinen Menge der quantitativen chemischen Analyse und man muß sich mit Vermutungen von mehr oder weniger großer Wahrscheinlichkeit begnügen.

Die bestrittene Annahme, daß der Bildrest nach primärem Fixieren metallisches Silber sei, begründet Lüppo-Cramer damit, daß der Rest durch alle silberlösenden Agentien zerstört werden konnte, daß er ferner nach dem Behandeln des primär fixierten Bildes mit Brom die Entwickelbarkeit aufheben, nach neuerlichem Belichten aber wieder hervorrufen konnte. Es ist auch von allen Experimentatoren zugegeben, daß Chlorierung sowie Ferricyankalium und Thiosulfat diesen latenten Bildrest zerstören, was mit dieser Annahme übereinstimmt.

Das Verhalten des primär fixierten, latenten Bildrestes gegen konzentrierte Salpetersäure ist jedoch strittig. Nach Davanne[1]) sowie nach Lüppo-Cramer wird dieser Bildrest auf Kollodiumemulsion von Salpetersäure zerstört, was die Annahme, daß metallisches Silber vorliegt, unterstützen würde; nach E. Englisch wird von konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,40) nach 10 Minuten langer Einwirkung der Bildrest auf belichtetem, primär fixierten Bromsilberkollodium noch nicht zerstört, beim länger dauernden Baden erfolgt aber durch die Salpetersäure die Zerstörung des latenten Lichtbildes.

Erweist sich die letzte Angabe als richtig, so würde das Silbersubbromid des latenten Lichtbildes beim Fixieren im Natriumthiosulfat usw. nicht glatt in sich lösendes Bromsilber und zurückbleibendes reines metallisches Silber gespalten, sondern das Subbromid würde sich wenigstens partiell der Zersetzung entziehen.

Daß das latente Lichtbild auf Bromsilber vor dem Fixieren nicht aus metallischem Silber bestehen kann, hatte ich bei Verfechtung der Subhaloidtheorie stets behauptet; es spricht das Verhalten gegen Salpetersäure dagegen.

Nunmehr gewinnt es an Wahrscheinlichkeit, daß das primär fixierte latente Lichtbild gleichfalls nicht gänzlich aus metallischem Silber besteht, wie bisher angenommen wurde.[2]) Sollte sich der Wahrscheinlichkeitsbeweis erbringen lassen, daß im primär fixierten latenten Lichtbilde noch Reste des Silberbromids nach Entfernung des Bromsilbers zurückbleiben, so wäre dies eine neue Stütze der Subhaloidtheorie.

Verhalten des latenten, primär fixierten Lichtbildes auf Bromsilberkollodium gegen Salpetersäure.

Vor allem war die strittige Frage zu entscheiden, ob das latente, primär fixierte Lichtbild auf Bromsilberkollodium durch konzentrierte und mäßig verdünnte Salpetersäure (spez. Gew. 1,40 bis 1,20) zerstört wird oder nicht, wobei die Konzentration der Salpetersäure derartig gewählt war, daß sie in wenigen Sekunden feinverteiltes metallisches Silber (wie es in photographischen Negativen enthalten ist) auflöst.

Der etwas umständliche sensitometrische experimentelle Weg zum Nachweis, ob das latente Bild zerstört ist oder nicht, geschah entsprechend den obigen Ausführungen.

---

1) Vergl. Eders Handb. d. Phot. 2. Aufl. Bd. II, S. 43.

2) Eders Ausführl. Handb. d. Phot. Bd. III. 5. Aufl. S. 533 und 825.

Zur Klärung dieser Frage stellte ich zahlreiche Versuche an, um den hauptsächlichen Verlauf der nicht immer regelmäßig vor sich gehenden Reaktion festzustellen.

Nach meinen Versuchen[1]) wird das latente Lichtbild, wenn die Belichtung nahe dem Schwellenwerte war, durch sukzessives Fixieren mit Natriumthiosulfat, Waschen mit Wasser und Behandeln mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,30 bis 1,40) gänzlich zerstört, so daß durch physikalische Entwicklung keine Bildspur mehr nachweisbar ist. War das Bromsilberkollodium aber reichlich belichtet, z. B. 25- bis 540mal länger als für den Schwellenwert erforderlich ist, so hält das latente Lichtbild der Behandlung mit Natriumthiosulfatlösung und dem darauffolgenden Behandeln mit konzentrierter (selbstverständlich chlorfreier) Salpetersäure 5 bis 6 Minuten lang ziemlich gut stand. Bei Einwirkung über 10 Minuten bewahrt nur mehr das 100fach überbelichtete Bromsilber sein entwicklungsfähiges Lichtbild und auch dieses wird bei noch längerem Baden in Salpetersäure zerstört.

Also bei kurzer Belichtung und langer Behandlung mit Salpetersäure wird das latente, primär fixierte Bild zerstört — da haben Davanne und Lüppo-Cramer recht —; bei längerer Belichtung aber hält es 5 bis 6 Minuten lang der konzentrierten Salpetersänre stand (da hat Englisch recht); aber die Kraft des Bildes wird stets durch diese Behandlung geschwächt.

Meine Versuche ergeben überdies zweifellos, daß Salpetersäure (selbst verdünnte vom spez. Gew. 1,20) das primär fixierte latente Bild in viel höherem Grade angreift als vor dem primären Fixieren; stets leistet das reichlich belichtete normale latente Lichtbild an und für sich der Salpetersäure viel besser Widerstand als metallisches Silber, während das latente Lichtbild nach primärem Fixieren mit Thiosulfat eine derartige Zersetzung erleidet, daß ein Teil derselben ebenso rasch wie metallisches Silber gelöst wird, ein Bruchteil der ursprünglichen Bildsubstanz aber der Salpetersäure ähnlich wie das Subbromid Widerstand leistet. Es liegt vermutlich eine partielle Zerlegung des Silbersubbromids durch Natriumthiosulfat in metallisches Silber und Bromsilber vor.

Das latente, primär fixierte Lichtbild wird bis zum 15fachen seines Schwellenwertes von Salpetersäure zerstört; stärker (z. B. 40- bis 60fach) belichtetes Bromsilberkollodium enthält eine Bildsubstanz, welche bei mehrere Minuten währender Fixierung mit Natriumthiosulfat (1:5 bis 1:10) [nach erfolgtem Waschen] der darauffolgenden Behandlung mit Salpetersäure ziemlich lange partiell (aber nicht komplett) standhält; und zwar hängt dies in der oben beschriebenen Weise von der Konzentration und Wirkungsdauer der Säure ab.

Primäres Fixieren mit ca. 80° C. heißer Natriumthiosulfatlösung (1:5) zerstört nicht das latente Lichtbild, aber die Bildsubstanz wird schon nach 5 bis 10 Minuten derartig verändert, daß sie nunmehr in Salpetersäure fast völlig zerstört wird.

---

1) Um ganz klar zu sein und die Wiederholung der Versuche zu erleichtern, will ich den Vorgang im Zusammenhange schildern: Überziehen einer Glasplatte mit Bromsilberkollodium, Belichtung im Skalenphotometer bei einem Auerschen Gasglühlicht im Abstande von ca. 40 cm, Fixieren in Natriumthiosulfat oder dergl., Waschen, Baden in konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,40) durch 5 bis 6 Minuten, Waschen, Baden in 10prozentiger Silbernitratlösung während einer halben bis einer Minute, Übergießen der nassen Platte mit Eisenvitriollösung, Waschen; hierbei erscheint das latente Lichtbild partiell schwach aber deutlich.



Das latente, solarisierte Bromsilberbild nach primärem Fixieren mit Natriumthiosulfat.

Belichtet man unter einem Skalenphotometer verschiedene Felder einer Bromsilberkollodiumplatte vom Schwellenwert bis weit in das Gebiet der Solarisation und der direkt sichtbaren Schwärzung zur 3000- bis 10000fachen Überbelichtung, fixiert das Bild mit Natriumthiosulfat, entwickelt es hierauf physikalisch, so ergibt sich:

1. An den schwach belichteten Stellen, nicht weit vom Schwellenwert, entsteht ein normales Negativ (Negativ 1. Ordnung); die latente Lichtbildsubstanz widersteht teilweise der Behandlung (vor dem Entwickeln) mit Salpetersäure oder dem Fixieren in Natriumthiosulfat und darauffolgendem Baden in Salpetersäure.

2. Dann folgt bei starker Überbelichtung das Solarisationsbild (ein Positiv), welches durch das primäre Fixieren und nachfolgende physikalische Entwickeln wohl eine Verschiebung der Grenze erlitten hat, aber noch immer deutlich hervortritt; an diesen Stellen ist auch das Bromsilber direkt sichtbar geschwärzt.[1] Mäßig verdünnte Salpetersäure (nach dem Fixieren und vor dem Entwickeln angewendet) greift das Solarisationsbild langsam an, aber noch langsamer wird das Negativ 1. Ordnung von der Salpetersäure angegriffen.

3. Bei einer sehr starken Überbelichtung weit über die Solarisationsgrenze erfolgt deutliche Schwärzung des Bromsilbers, welche nach dem Fixieren deutlich sichtbar bleibt und beim physikalischen Entwickeln trotz der enorm starken Überbelichtung Anlaß zur Entstehung eines Negativs (Negativs 2. Ordnung) gibt.

Ist die direkte, sichtbare Schwärzung des Bromsilbers zufolge enormer Überbelichtung stark vorhanden, so ist das solarisierte Bild über oder neben dem stark geschwärzten Produkte (das wahrscheinlich außer Silbersubbromid noch metallisches Silber enthält) eingelagert. Wird primär mit Natriumthiosulfat fixiert, dann physikalisch entwickelt, so entwickeln sich die sehr stark überbelichteten Teile mit blaugrauer Farbe als Negativ (Negativ 2. Ordnung); daneben entwickeln sich die weniger stark überbelichteten Bildstellen nächst der Solarisationsgrenze als Solarisationspositive, die kürzer belichteten Stellen aber wieder als normales Negativ (Negativ 1. Ordnung).

Behandelt man aber derartige enorm überbelichtete (3000- bis 20000facher Schwellenwert) Bromsilberkollodiumlichtbilder nach dem Fixieren einige Minuten lang mit verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1,20), so löst diese die Bildsubstanz 2. Ordnung (metallisches Silber?), hinterläßt ein ziemlich gut nachweisliches (allerdings partiell zerstörtes) Solarisationsbild, welches nunmehr (bei darauffolgender physikalischer Entwicklung) klar und deutlich positiv mit bräunlicher Farbe an jenen Stellen erscheint, wo früher das blaugrau sich entwickelnde Negativ 2. Ordnung sichtbar war.

Das mindestens aus dreierlei Bildsubstanzen bestehende, sehr stark überexponierte Bromsilberkollodiumbild kann also durch primäres Fixieren und darauf-

---

1) Die Silberniederschläge, welche sich auf den direkt geschwärzten Bromsilberstellen ($AgBr + AgNO_3$) ablagern, sind von bläulicher, mehr transparenter Farbe als die auf dem nicht sichtbar gefärbten, latenten $AgBr$-Bild entstehenden Silberniederschläge. Wahrscheinlich ist an den sichtbar geschwärzten Bromsilberstellen nach dem Fixieren metallisches Silber abgespalten worden, welches neben dem normalen Subhaloid und dem solarisierten Bromsilberbilde Keime zur Ablagerung von metallischen Silberniederschlägen beim physikalischen Entwickeln repräsentiert.

folgendes Behandeln mit Salpetersäure (1,20) gut zerlegt werden: Die mit Thiosulfat fixierte Bildsubstanz des sichtbar geschwärzten Bromsilbers, welche beim physikalischen Entwickeln ein Negativ 2. Ordnung gibt, wird von Salpetersäure eliminiert; an dessen Stelle bleibt die Bildsubstanz des Solarisationsbildes (allerdings mehr oder weniger angegriffen) zurück, während die Bildstellen des Negativs 1. Ordnung sich bei dieser Behandlung an den mäßig belichteten Partien gleichfalls im entwicklungsfähigen Zustand erhalten.

Es ist somit das Verhalten des primär fixierten, latenten, solarisierten und normalen Lichtbildes auf reinem Bromsilber gegen Natriumthiosulfat und gegen physikalische Entwicklung in hohem Grade von der Insolation (Lichtmenge) abhängig, was dafür spricht, daß wahrscheinlich verschiedene Arten von Silbersubbromid besonderer chemischer Zusammensetzung im latenten Lichtbilde vorhanden sind oder möglicherweise feste Lösungen von Halbbromsilber in Bromsilber bei stetig veränderten chemischen und photographischen Eigenschaften vorliegen.

Ferner hat das Natriumthiosulfat das latente Bild an den Grenzgebieten der Solarisation so umgewandelt, daß es sich jetzt deutlich solarisiert entwickelt, und zwar an jenen Stellen, wo früher wenig Solarisation oder der Übergang (Grenze) des normalen Negativs war. Das Natriumthiosulfat vermag also beim primären Fixieren des latenten Lichtbildes bald ein solarisiertes Lichtbild zur normalen Entwicklung zu bringen oder auch das normale latente Bild zur solarisierten Entwicklung zu veranlassen; es gelang mir aber nicht, in diesen Prozessen eine Gesetzmäßigkeit zu finden, da sie nicht regelmäßig verlaufen.

Das latente, solarisierte, primär fixierte Bromsilberbild leistet teilweise der Einwirkung verdünnter Salpetersäure Widerstand und bleibt entwicklungsfähig. Es findet aber gleichzeitig eine allmähliche Zerstörung des solarisierten Bildes durch die Salpetersäure statt, so daß sukzessive die Solarisationsgrenze bei verlängerter Einwirkung zurückgeht und das normale Bild vorrückt.

Verhalten des latenten Lichtbildes gegen Cyankalium, Ammoniak und Bromammonium beim primären Fixieren und darauffolgendem physikalischen Entwickeln.

Primäres Fixieren mit fünfprozentiger Cyankaliumlösung zerstört den größten Teil des latenten Lichtbildes auf Bromsilberkollodium, so daß sich nur geringe Überreste desselben nachher physikalisch entwickeln lassen; etwas weniger zerstörend wirkt eine Lösung von Cyankalium mit reichlichem Zusatz von Natriumsulfit,[1]) aber stets ist nach dieser Behandlung der geringe Rest der Bildsubstanz durch Salpetersäure zerstörbar und läßt sich dann nicht mehr physikalisch entwickeln. Wahrscheinlich zerspaltet Cyankalium das Silbersubbromid viel weitergehend in Metall und sich lösendes Bromsilber als Natriumthiosulfat, so daß Salpetersäure das Bildüberbleibsel auflöst.

Ammoniak als Fixiermittel verhält sich ähnlich wie Natriumthiosulfat; man kann deutlich beobachten, daß Ammoniak das belichtete Bromsilberkollodium langsamer auflöst als das unbelichtete, welche Angabe Englisch'[2]) ich bestätigt fand. Die

1) Von Lüppo-Cramer empfohlen, weil das Gemisch von Sulfit mit Cyankalium metallisches Silber bei Luftzutritt weniger angreift als reine Cyankaliumlösung (Eders Jahrb. f. Phot. 1903. S. 43).

2) Zeitschr. f. wissensch. Phot. 1904. Bd. 2, S. 516. — Eders Jahrb. f. Phot. 1905. S. 363.



Farbe des ganz kurz belichteten Bromsilbers, welche die Bildsubstanz des latenten Lichtbildes enthält, ist mit jener des unbelichteten Bromsilbers identisch, weshalb das „latente Lichtbild“ der direkten Wahrnehmung sich entzieht. Die Bildüberbleibsel nach primärem Fixieren mit Ammoniak lassen sich physikalisch sehr gut entwickeln, indem wahrscheinlich das Ammoniak auf Silbersubbromid (oder besser gesagt, auf die Bildsubstanz des latenten Lichtbildes) nicht stärker zersetzend als Natriumthiosulfat wirkt, sondern einen großen Teil eines hypothetischen Subbromids ungelöst läßt, weshalb dieser latente Bildrest auch gut der Einwirkung konzentrierter Salpetersäure widersteht.

Aus stark belichtetem (direkt im Lichte geschwärztem) Bromsilber (gewaschenes Bromsilberkollodium) scheidet Ammoniak, ähnlich wie Natriumthiosulfat (siehe oben), beim Fixieren so viel metallisches Silber ab, daß es die Entwicklungsphänomene (physikalische Entwicklung) stört und daß die bei derart enorm überbelichteten Bromsilberkollodiumplatten stets vorhandenen Solarisationserscheinungen erst nach Entfernung des metallischen Silbers mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,20) klar hervortreten.

Auch gesättigte Bromammoniumlösung kann als Fixiermittel für Bromsilber dienen. Bromsilberkollodiumplatten lassen sich hiermit klar fixieren und auch in diesem Falle bleibt nach dem primären Fixieren des Lichtbildes ein mit physikalischen Entwicklern entwicklungsfähiges, geringes Bildüberbleibsel, wie Lüppo-Cramer zuerst angab;[1]) meine Versuche bestätigten diese Angaben, jedoch fand ich, daß die Zerstörung des latenten Lichtbildes durch Bromammonium viel weiter als beim Fixieren mit Natriumthiosulfat vorschreitet und namentlich das schwächer belichtete Bromsilberbild in hohem Grade affiziert wird, was nicht verwunderlich ist, da, wie Lüppo-Cramer[2]) angab, Bromsalzlösungen das latente Lichtbild auf Bromsilberkollodium überhaupt merklich schwächen und partiell zerstören (Rückbildung von normalem Bromsilber aus Subbromid); deshalb mag auch das primär fixierte, latente Lichtbild nur ein sehr geringer Bruchteil des ursprünglich vorhandenen latenten Lichtbildes sein. Waren die Bromsilberkollodiumplatten sehr stark überbelichtet bis zum Eintreten deutlicher Solarisationserscheinungen, so lassen sich nach primärem Fixieren und bei darauffolgender physikalischer Entwicklung Reste des Solarisationsbildes hervorrufen.

Bei einiger Vorsicht kann man auch nach primärem Fixieren mit Bromammonium und physikalischem Entwickeln ein Negativ 1. Ordnung, ein Solarisationsbild und ein Negativ 2. Ordnung konstatieren; diese sehr geringen Bildüberbleibsel verhalten sich gegen Salpetersäure ungefähr so wie die mit Natriumthiosulfat primär fixierten, latenten Lichtbilder.

Zufolge des Nachweises, daß das Bildüberbleibsel des primär fixierten, latenten Lichtbildes auf Bromsilber in keinem Zusammenhange mit einem Schwefelgehalte des Fixiermittels steht, ist die von Precht aufgestellte, niemals ordentlich fundiert gewesene Theorie („Schwefelsilberkeimtheorie“), daß Schwefelsilber die Bildsubstanz des primär fixierten Lichtbildes sei, als die unzulänglichste aller derartigen Theorien zu verwerfen.[3])

---

1) Phot. Korresp. 1901. S. 418. Fußnote 1.

2) Ibid. 1902. S. 635.

3) Vergl. Eder (Phot. Korresp. 1900. S. 667). — Lüppo-Cramer (Phot. Korresp. 1901. S. 358 und 418). — Schaum (Physik. Zeitschr. 1901. S. 536 u. 552). — Eder (Chemikerzeitung [Köthen]. 1904. Nr. 84, S. 1005).

Spektralanalytischer Nachweis der Unabhängigkeit der Bildsubstanz des latenten Lichtbildes von der Wellenlänge des Lichtes.

Läßt man das Sonnenspektrum (Quarzspektrograph) auf Bromsilberkollodium wirken, welches mittels Eosin, Äthylviolett oder dergleichen Farbensensibilisatoren für das Grüngelb resp. Rot bis Gelb empfindlich gemacht ist, so kann man bekanntlich das normale Lichtbild ebenso chemisch (z. B. mit alkalischer Hydrochinonlösung) als physikalisch (Eisenvitriol und Silbernitrat) entwickeln.

Behandelt man das latente Spektrumbild mit Fixiernatronlösung und entwickelt die Schicht dann erst physikalisch, so gelingt die Entwicklung eines derartigen primär fixierten, latenten Lichtbildes über das ganze Spektrum, insoweit die sensibilisierte Platte bei normaler Entwicklung für die verschiedenen Strahlen des Spektrums empfindlich war.

Die Sensibilisierungsmaxima auf solchen gefärbten Bromsilberschichten im Gelbgrün resp. Rot bleiben nach dem primären Fixieren (nach sehr reichlicher Überbelichtung) als entwicklungsfähige Bildüberbleibsel ebensogut stehen als die Bildstellen im Violett oder Ultraviolett. Auch beim Behandeln mit Salpetersäure im Sinne der vorhin geschilderten Versuchsreihen zeigt sich die Substanz des normalen latenten Lichtbildes in ihrem quantitativen Verhalten gegen chemische Agentien unabhängig von der Wellenlänge des einwirkenden Lichtes.

Daraus geht mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß die mit Eosin oder anderen Farbensensibilisatoren behandelten Bromsilberplatten im Bezirke der Farbensensibilisierung (z. B. Gelbgrün) bei der Entstehung des normalen latenten Lichtbildes dieselbe photochemische Reaktion erfahren (Silbersubbromidbildung), wie im blauen oder violetten resp. weißen Lichte. Es ist fraglich, ob dies auch für die Solarisationsphänomene[1]) im roten Teile des Spektrums gilt; jedoch konnte ich diese Frage nicht zur Entscheidung bringen.

Das latente Lichtbild auf Jodsilber.

Jodsilber[2]) in Form der „nassen Kollodiumplatte" (wie sie die Reproduktionsphotographen benutzen) zeigt ein ähnliches Verhalten wie Bromsilber. Wird Jodsilberkollodium[2]) in Silbernitratlösung gebadet und dann belichtet, so entwickelt sich mit Eisenvitriollösung ein latentes Lichtbild bei einer Belichtung mit Tageslicht von der optischen Helligkeit = ca. 6 bis 10 Sekunden-Meter-Kerzen (Schwellenwert); aber bei Auerlicht, welches weniger Violett enthält, erweisen sich etwa 200 S. M. K. als notwendig, um den Schwellenwert zu erreichen. Das latente Lichtbild auf AgJ wird von Salpetersäure (spez. Gew. 1,40) in 6 bis 10 Minuten wenig angegriffen,

1) Wird Bromsilberkollodium durch Zusatz von Eosinsilber für Grün sensibilisiert, so lassen sich leicht normale Spektrumnegative damit erzeugen. Jedoch erleidet eine derartige Emulsion nach mehrtägigem Stehen bei Lichtausschluß eine freiwillige Zersetzung, so daß das Bromsilber im Entwickler (ohne Lichtwirkung) eine Reduktion (Schleier) gibt, ganz so als ob die Schicht belichtet worden wäre. Derartig im Dunkeln veränderte Bromsilberemulsion gibt beim Belichten im Sonnenspektrum im Entwickler deutliche Solarisationserscheinungen (ähnlich wie vorbelichtetes AgBr), und zwar stärker im Blau und Violett als im Grün. Auch nach primärem Fixieren mit Natriumthiosulfat und nachfolgendem Entwickeln entstehen dieselben Solarisationsbilder.

2) Eder, Rezepte und Tabellen. 6. Aufl. 1905. S. 26. 4. B.

noch weniger von Salpetersäure vom spez. Gew. 1,20; es läßt sich nach dieser Behandlung mit Eisenvitriol- und Silbernitratlösung ganz gut physikalisch entwickeln.

Wird das latente Jodsilberbild primär mit Natriumthiosulfatlösung fixiert und dann physikalisch entwickelt, so erweist es sich als partiell zerstört, und zwar ungefähr bis zum Fünf- bis Siebenfachen des Schwellenwertes.[1]) Wird das latente Lichtbild auf Jodsilberkollodium primär mit Natriumthiosulfat fixiert, gewaschen, dann mit Salpetersäure 5 bis 6 Minuten lang behandelt, so wird es bis zum ca. 25- bis 40fachen Schwellenwert zerstört, während stärker belichtete Stellen beim physikalischen Entwickeln noch deutlich nachweislich, wenn auch beträchtlich geschwächt zum Vorschein kommen.

Die Schwärzungskurven Fig. 27 machen den Zusammenhang dieser Erscheinung mit der Stärke der Belichtung ersichtlich.

Die Bildsubstanz des solarisierten latenten Lichtbildes auf Jodsilber + Silbernitratlösung (nasses Kollodiumverfahren) zieht bei der physikalischen Entwicklung weniger Silberniederschlag an als das normal belichtete; es tritt also deutliche Solarisation ein. Wässerige Chromsäure zerstört das normale wie das solarisierte latente

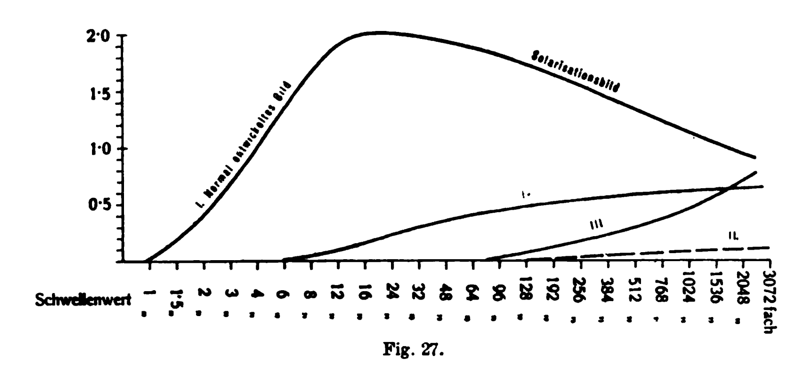


Fig. 27.

Jodsilberbild ungefähr in gleichem Maße[2]) (Unterschied vor Bromsilber). Beide Arten (das normale, sowie das solarisierte latente Lichtbild) leisten partiell einer Natriumthiosulfatlösung insofern gut Widerstand, als sie dann noch auf physikalische Entwicklungen reagieren. Trotzdem hat das Natriumthiosulfat eine durchgreifende chemische Änderung der Zusammensetzung der latenten Bildsubstanz herbeigeführt; ursprünglich widersteht das genügend belichtete, normale latente Jodsilberbild gut der Salpetersäure; nach dem primären Fixieren mit Natriumthiosulfatlösung wird es aber von Salpetersäure (spez. Gew. 1,20) binnen 5 Minuten rasch gänzlich zerstört. Dagegen hinterläßt das primär fixierte, latente Solarisationsbild auf Jodsilber nach kurzer Behandlung mit Salpetersäure deutliche Bildreste, die mittels physikalischer Entwicklung nachweisbar sind, aber nach verlängerter Wirkung der Salpetersäure sich so verändern, daß an Stelle des Solarisationsbildes sich ein normales Negativ physikalisch entwickeln läßt. Diese Reaktionen machen es wahrscheinlich, daß das latente, entwicklungsfähige Lichtbild auf Jodsilberkollodium aus Silbersubjodid besteht, welches

1) Die Ziffer schwankt stark je nach der Wirkungsdauer des Natriumthiosulfats und der nachfolgend angewendeten Entwicklerart.

2) Eder (Phot. Korresp. 1902. S. 645 und 703). — Vergl. ferner Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. 1904. II, S. 170.

durch Natriumthiosulfat fast vollständig in Jodsilber und Silbermetall gespalten wird (Gegensatz zum Verhalten des hypothetischen Silbersubbromids im latenten Lichtbilde).

Erklärung der geschilderten Phänomene nach der Subhaloidtheorie.

Die Subhaloidtheorie vermag das komplizierte experimentelle Verhalten des latenten Lichtbildes auf Bromsilber gegen chemische Agentien ungezwungen zu erklären.

Die Bildsubstanz des normalen latenten Lichtbildes (Negativ 1. Ordnung) besteht aus verschieden stark reduzierten Bromsilberteilchen, welche Subbromid enthalten.

Wir nehmen weiter an, daß bei progressiver Belichtung zu Beginn der Lichtzufuhr zufolge photochemischer Bromabspaltung ein Silbersubbromid entsteht, das dem normalen Bromsilber sehr nahe steht, aber trotzdem, wie wir dies beim photographischen Negativprozeß sehen, von Reduktionsmitteln schneller als das reine nicht belichtete Bromsilber (wenn auch nicht durchgreifend) zu metallischem Silber reduziert wird; diese Art von Subbromid wird von Natriumthiosulfat sowie Salpetersäure zerstört. Mit dieser Annahme erklären sich die oben geschilderten Phänomene bei wenig belichteten latenten Bromsilberbildern.

Bei etwas reichlicherer Belichtung entsteht ein Silbersubbromid, das die Bildsubstanz des normalen Negativs darstellt, von Salpetersäure wenig angegriffen wird und bei progressiver Belichtung und Entwicklung ein normales Negativ und die demselben entsprechenden normalen charakteristischen Schwärzungskurven aufweist. Dieses Silbersubbromid ist in Lösungen von Fixiermitteln, wie Ammoniak, Bromammonium, Natriumthiosulfat, schwerer löslich als Bromsilber und bleibt deshalb nach dem primären Fixieren des latenten Lichtbildes als physikalisch entwicklungsfähiges Bildüberbleibsel zurück, wobei es aber eine gewisse Veränderung erleidet. Je nach der chemischen Beschaffenheit, Konzentration und Temperatur des Fixiermittels wird das Subbromid mehr oder weniger durchgreifend partiell gespalten, und zwar in sich lösendes Bromsilber und zurückbleibendes metallisches Silber, so daß der Rückstand sodann aus Subbromid mit mehr oder weniger beigemengtem metallischen Silber besteht. Cyankalium führt die Spaltung am vollständigsten durch und hinterläßt nur metallisches Silber.

Läßt man auf das primär fixierte, latente Lichtbild Salpetersäure einwirken, so wird die Bildsubstanz weiter zerstört, insbesondere insofern es aus metallischem Silber besteht; da dieses aufgelöst wird, so wird ein mehr oder weniger großer Teil der Bildsubstanz entfernt und es hinterbleibt etwas Silbersubbromid, das durch physikalische Entwicklung nachweisbar ist. Aber auch dieses wird bei andauernder Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure in sich auflösendes Silber und zurückbleibendes Bromsilber gespalten, welches sich bei Lichtabschluß nicht mehr physikalisch entwickeln läßt, aber sofort neue Keime für den physikalischen Entwickler abgibt, wenn man es belichtet und dadurch neuerdings in entwicklungsfähiges Subbromid überführt.

Bei sehr starker Überbelichtung des Bromsilbers entsteht ein Solarisationsbild, dessen Bildsubstanz mit dem in der Regel als Begleiterscheinung auftretenden, direkt sichtbaren, geschwärzten Bromsilber nicht identisch ist und auch eine andere chemische Zusammensetzung und anderes chemisches Verhalten zeigt als die Bildsubstanz des normalen Negativs 1. Ordnung.

Die bei noch stärkerer Überbelichtung und darauffolgender Entwicklung auftretenden Negative 2. Ordnung sind mindestens in den beschriebenen Fällen wahrscheinlich auf ein Gemisch dreierlei chemisch verschiedener Körper, nämlich von metallischem Silber, von der Bildsubstanz des Solarisationsbildes und den Subbromiden, welche die Bildsubstanz des Negativs 1. Ordnung bilden, zurückzuführen. Alle diese

[redacted]

Bildsubstanzen dokumentieren sich nicht nur durch das allgemein bekannte photographische Verhalten gegen die photographischen Entwickler, sondern weisen auch gegenüber Natriumthiosulfat, Ammoniak, Salpetersäure usw. differentes chemisches Verhalten auf. Die Bildsubstanz des durch direkte Lichtwirkung sichtbar geschwärzten Bromsilbers zeigt ein anderes photographisches Verhalten als die des latenten und solarisierten Lichtbildes, was minder gut durch die Annahme einer festen Lösung variabler Mengen von Halbbromsilber in Bromsilber zu erklären ist, sondern eher dafür spricht, daß verschiedene Arten von Silbersubbromid in den verschieden stark belichteten Bromsilberschichten vorkommen.

Auch das latente Lichtbild auf Jodsilberkollodium mit Silbernitratüberschuß scheint aus Silbersubjodid zu bestehen, welches aber von Natriumthiosulfat leichter in metallisches Silber und Jodsilber gespalten zu werden scheint, als dies beim Silbersubbromid der Fall ist.

Die Bildsubstanz des normalen latenten Lichtbildes auf Bromsilber ist in ihrem qualitativen Verhalten gegen chemische Agentien unabhängig von der Wellenlänge des einwirkenden Lichtes. Farbensensibilisatoren (Eosin, Äthylviolett usw.) zwingen das Bromsilber in dem langwelligen Lichte, für welches sie eine Sensibilisierung hervorrufen, zu derselben photochemischen Reaktion der Silbersubbromidbildung bei der Entstehung des latenten Lichtbildes, welche dem Bromsilber an und für sich in den blauen, violetten und ultravioletten Spektralbezirken eigentümlich ist.

26. Freiwilliges allmähliches Verschwinden (Zurückgehen) des latenten Lichtbildes.

Wir haben die Entstehung des latenten Lichtbildes als photochemische Spaltung des Jodsilbers in das Subsalz und Jod als umkehrbaren Prozeß aufzufassen, wie bereits im vorhergehenden (s. S. 39 und 129) erwähnt wurde.

Wird das abgespaltene Jod sofort (z. B. durch Gegenwart von Silbernitrat, wie bei der nassen Jodsilberkollodiumplatte) entfernt (gebunden), so wird das latente Lichtbild auch nach langer Zeit bestehen bleiben; ist aber reines Jodsilber zugegen, so wird das abgespaltene Jod lose an den unzersetzten Jodsilberpartikeln haften, um im Dunkeln allmählich wieder mit dem Subjodid sich zu vereinigen und reines normales Jodsilber zu bilden: dann wird das latente Lichtbild freiwillig verschwunden sein. Dieser Vorgang, welchen man das Zurückgehen des latenten Bildes oder „Photoregression“ nennt, wurde bei jodierten Daguerreotypplatten (besonders unter dem Einflusse der Feuchtigkeit) beobachtet, ferner bei jodierten Silberspiegeln (Carey Lea), sowie bei dem mit Jodkaliumüberschuß gefällten, in Gelatine emulsionierten und gewaschenen Jodsilber (Lüppo-Cramer); die Jodsilbergelatine verliert das latente entwicklungsfähige Lichtbild schon nach wenigen Stunden oder Tagen. Jodkalium zerstört das latente Lichtbild auf Jodsilber sofort.

Dagegen ist das latente Lichtbild auf Bromsilbergelatine oder Chlorsilbergelatine, auch bei Gegenwart kleiner Mengen von Brom-

kalium resp. Chlornatrium, monatelang (sogar jahrelang) beständig und ist dem Zurückgehen sehr wenig ausgesetzt. Allerdings zerstört auch hier Jodkalium das latente Lichtbild und selbst kleine Spuren von diesem Salz bewirken das allmähliche Zurückgehen des latenten Lichtbildes, dagegen hemmt Tannin das Zurückgehen (Barker).[1])

Wir haben es also in allen diesen Fällen mit mehr oder weniger leicht umkehrbaren Prozessen zu tun, worauf bereits an mehreren Stellen dieses Werkes hingewiesen wurde (s. S. 27).

Über das Zurückgehen des latenten Bildes vergl. ferner Bd. II und Bd. III dieses Werkes, bei der speziellen Beschreibung der einzelnen photographischen Prozesse.

27. Entwickeln des latenten photographischen Bildes nach dem Fixieren. Möglichkeit der Existenz eines physikalisch veränderten Bromsilbers neben dem chemisch zersetzten im latenten Lichtbilde.

Bromsilbergelatineplatten lassen sich bei einiger Sorgfalt auch mittels physikalischer Entwickler[2]) hervorrufen, freilich nicht so sicher wie mit den gebräuchlichen chemischen Entwicklern (Pyrogallol + Soda, Hydrochinon + Pottasche usw.).

Belichtet man eine Bromsilbergelatineplatte und entwickelt „physikalisch" mit Metol-Silbernitratlösung, so erhält man ein Negativ. Fixiert man aber die belichtete Platte vor dem Entwickeln mit Fixiernatron (eventuell unter Zusatz von Natriumsulfit), wäscht und entwickelt jetzt erst die ganz blanke Platte, so entwickelt sich immer noch ein Lichtbild, wenn auch schwächer als im ersten Falle.

Dieses Entwickeln nach dem Fixieren ist seit vielen Jahren bekannt (s. S. 288, Fußnote 2) und wurde für Bromsilbergelatine von Kogelmann,[3]) Neuhauß, dann von Lüppo-Cramer[4]) genau studiert. Er fand, daß man gewöhnliche hochempfindliche Platten ca. 6 bis 15 mal länger belichten muß, wenn man vor dem Entwickeln fixiert, als wenn man sofort entwickelt ohne zuvor zu fixieren. Anders verhielten sich Chlorsilbergelatineplatten oder ganz ungereifte Bromsilbergelatineplatten, bei welchen sich das latente Lichtbild gleich stark physikalisch entwickeln ließ, einerlei ob man vor

---

1) Barker (Jahrb. f. Phot. 1905. S. 364).

2) Lüppo-Cramer empfiehlt für diese Versuche 2 g Metol, 10 g Zitronensäure, 100 ccm Wasser zu mischen mit $^1/_4$ Vol. zehnprozentiger Silbernitratlösung (Phot. Korresp. 1903. S. 29).

3) Kogelmann, Die Isolierung der Substanz des latenten Bildes. 1894.

4) Phot. Korresp. 1903. S. 29 u. 95. Vergl. Bd. II und III dieses Handbuches.

dem Entwickeln fixiert oder nicht.[1]) (Vergl. über das Verhalten von Bromsilberkollodium S. 289.)

Man kann nun die Schlußfolgerung ziehen, daß bei den ungereiften Silberhalogeniden das ganze entwicklungsfähige Bild als Photohaloid vorhanden ist, wobei das Fixieren die Bildkeime nicht vermindert oder zerstört. — Bei den gereiften Silberhalogeniden aber könnte man annehmen, daß neben dem Silbersubhaloid des latenten Lichtbildes noch eine allotrope Bromsilbermodifikation im Lichte entstand, welche sich wegfixieren lassen würde, während nur das Subbromid Partikelchen von Silbermetall liefert, an welchen der Entwicklungsprozeß sich abspielt (Lüppo-Cramer). [Vergl. S. 278, Fußnote 6.]

Man kann aber auch annehmen, daß das Silbersubbromid in unzersetzter Form eine 6 bis 15mal stärkere Attraktion für Silber in statu nascendi besitzt, als das durch Fixiernatron partiell zersetzte Silbersubbromid beim photographischen Entwickeln (Eder, s. S. 271 und 288). In den unreifen Platten ist auch das Bromsilber weit feiner verteilt, daher die reagierende Oberfläche größer.

Nähere Details dieser interessanten Versuche s. Lüppo-Cramer.[2])

28. Chemische Schleierbildung in Bromsilberemulsionen.

Eine Emulsion von normalem Silberbromid in Gelatine oder anderen Bindemitteln soll sich in Fixiernatron (Natriumthiosulfat) vollständig auflösen, so daß das reine Bindemittel zurückbleibt. Physikalische Entwickler (Metol + Zitronensäure + Silbernitrat) geben auf solchen fixierten Schichten keine Entwicklungsphänomene. Die meisten Sorten von Emulsionsplatten, welche bei der Herstellung lange erwärmt waren oder sonst auf irgend eine Weise Spuren der Reduktion des Bromsilbers zu einer Art Subbromid (oder metallischem Silber?) erhalten haben, lassen nach dem Fixieren[3]) minimale Spuren von Silber (oder Subbromid) zurück, welche sich mit physikalischem Entwickler (Metol-Silbernitrat) hervorrufen (verstärken) lassen, wobei die ganze Platte verschleiert. Manche Bromsilberplatten neigen sehr zum „chemischen Schleier"; manche Emulsionen, z. B. Jodsilbergelatine, dagegen nicht (Lüppo-Cramer).[4]) Der „chemische Schleier" läuft aber nicht mit dem „Reduktionsschleier" parallel.[5])

1) Lüppo-Cramer (Phot. Korresp. 1903. S. 29 und 95).

2) Phot. Korresp. 1903. 1904 u. ff.

3) Es empfiehlt sich Fixierung in Fixiernatronlösung oder Cyankaliumlösung unter Zusatz von Natriumsulfit, um Oxydation und Auflösung der geringen Spuren von Silbermetall zu hindern (Lüppo-Cramer, Phot. Korresp. 1903. S. 97).

4) Phot. Korresp. 1905. S. 13.

5) Lüppo-Cramer (Phot. Korresp. 1903. S. 175).

29. Entwicklungsprozesse auf Cyansilber und verschiedenen Silberoxydsalzen.

Nicht nur Jod-, Brom- und Chlorsilber gestatten die Entwicklung latenter, resp. sehr schwach sichtbarer Lichtbilder mit verschiedenen photographischen Entwicklern, sondern auch Silbernitrat auf Papier, Silberoxalat, -tartrat, -phosphat, -karbonat, -benzoat, welche sich mit Gallussäure und Silbernitrat, d. i. physikalisch, entwickeln lassen (Hunt).[1])

Aber auch der chemischen Entwicklung (Pyrogallol + Ammoniumkarbonat) sind zugänglich: Silberplatincyanid, Silberareniat, knallsaures Silber, Silbernitrit, Silberpyrophosphat usw. (Carey Lea).[2])

Eine Platte, welche mit Gelatine und Silbernitrat überzogen und dann belichtet war, gibt ein latentes entwicklungsfähiges Lichtbild, das auch nach dem Fixieren und Waschen bestehen bleibt und physikalisch entwickelt werden kann (Sterry und Waterhouse).[3])

Während Hunt[4]) sowie Schultz-Sellack[5]) auf Cyansilber keine Entwicklungsbilder erhielten, gelang Lüppo-Cramer[6]) die Herstellung hübscher Entwicklungsbilder auf gewaschener Cyansilber-Gelatineemulsion. Das Cyansilber ist außerordentlich leicht reduzierbar, z. B. schon von konzentrierter Eisenvitriollösung, Hydrochinon (ohne Alkali!), Metol, Glycin usw., das sind „chemische Entwickler". Besser funktioniert die physikalische Entwicklung (Metol, Zitronensäure + Silbernitrat), welche klare und kräftige Bilder liefert. — Bilder auf Cyansilber-, Jodsilber-, Quecksilberjodid- und Quecksilberbromür-Gelatine stellte Lüppo-Cramer in der Ausstellung der Wiener Photographischen Gesellschaft (Wien 1904) aus.[7])

30. Solarisation.

Unter Solarisation versteht man die Erscheinung, daß eine Brom-, Jod- oder Chlorsilberplatte bei einer bedeutend verlängerten Belichtung die Entwicklungsfähigkeit zum Teil oder gänzlich verliert. Im Anfange nimmt die lichtempfindliche Platte bei verlängerter Belichtung in immer höherem Grade die Eigenschaft an, sich im Entwickler zu schwärzen. Nachdem diese Wirkung des Lichtes einen Höhepunkt erreicht hat, wird sie allmählich wieder zerstört; der Silber-

1) Hunt, Researches on light. 1844.
2) Phot. Korresp. 1877. S. 206.
3) Eders Jahrb. f. Phot. 1900. S. 84.
4) Hunt, Researches on light.
5) Phot. Mitt. 1871. Bd. 7, S. 303.
6) Phot. Korresp. 1903. S. 354.
7) Ibid. 1904. S. 471.

[redacted]

verbindung wird mehr oder weniger die Fähigkeit geraubt, sich im Entwickler zu schwärzen. Es entwickelt sich dann (wenigstens teilweise) ein positives Bild statt eines negativen; deshalb nennt man diese Erscheinung auch Umkehrung des Bildes („the reversal of the image") oder — weil sie in der Sonne am raschesten erfolgt — Solarisation.

Man hielt zur Zeit der Entdeckung der Solarisationsphänomene bei Daguerreotypplatten die Umkehrung des Bildes beim Entwickeln für eine spezielle Wirkung des Sonnenlichtes, weil bei der geringen Lichtempfindlichkeit der damals bekannten photographischen Platten schwächere Lichtquellen diese Wirkung nicht zeigten. Bald erkannte man aber, daß bei empfindlicheren Platten jede andere,



Fig. 28. Sonnenbild (positive Kopie nach einem normalen Negativ).

schwächere Lichtquelle genügt, behielt aber den Namen Solarisation bei, welcher auf „sol" (latein. = Sonne) deutet.

Die Solarisation des Bromsilbers läßt sich leicht beim direkten Photographieren der Sonne demonstrieren: Stellt man das Sonnenbildchen mit einem Objektiv scharf ein, belichtet momentan, so entsteht beim Entwickeln eine Schwärzung des Sonnenbildchens, während die Wolken und der blaue Himmel sich bei weitem nicht so stark schwärzen d. h. es entsteht ein normales Negativ, welches beim Kopieren auf photographischen Papieren das helle Sonnenbild auf abschattiertem Hintergrund zeigt (Fig. 28). Belichtet man aber das Sonnenbildchen mehrere Sekunden lang, so erscheint es auf der Bromsilberplatte beim Besichtigen bei einer orangegelben Dunkelkammerlaterne schwach grau gefärbt. Legt man die Platte in einen photographischen Entwickler, so schreitet die Schwärzung des Himmels und der Wolken rasch vor, während das Sonnenbildchen viel trans-

parenter bleibt; eine positive Kopie einer solchen solarisierten Platte zeigt dann das Sonnenbild schwarz auf hellerem Grunde, wie Fig. 29 zeigt.

Bei so starken Überbelichtungen treten dann immer auch mehr oder weniger starke Lichthöfe (Irradiationserscheinungen) auf (s. Fig. 30 und 31), welche anfangs nicht von Solarisationserscheinungen begleitet sind, wie unsere Figuren (30 und 31) zeigen; bei noch stärkerer Überbelichtung ist das Sonnenbild solarisiert, während der Lichthof noch als normales Bild erscheint, wie auch Fig. 29 zeigt. Die Lichthöfe stehen jedoch mit der Solarisation in keinem ursächlichen Zusammenhange, sondern rühren von der Reflexion und Zerstreuung des grellen Lichtes von der Glasplattenrückwand usw. her.



Fig. 29. Solarisiertes Sonnenbild (Kopie nach einem Solarisationsbild).

Die Solarisation kann man bei Jod-, Brom- und Chlorsilber beobachten und zwar sowohl bei der Daguerreotypie, dem nassen Kollodiumverfahren, als auch bei Emulsionstrockenplatten.

Bis zu einem gewissen Grade nimmt mit der Dauer der Belichtung die Fähigkeit der Silbersalze, Quecksilberdämpfe beim Daguerreotypieprozeß niederzuschlagen oder sich im Entwickler zu schwärzen, zu, darüber hinaus aber wieder ab (wie bereits erwähnt), welcher Prozeß sich einige Male hintereinander wiederholen kann (Moser 1842 und 1843;[1]) für Bromsilbergelatine zuerst angegeben von Janßen).[2])

Man kann die Solarisationserscheinung deutlich beobachten:

1. beim Jodsilber in Form von Daguerreotypplatten (mit Quecksilberdampf-Entwicklung);

2. bei nassen Jodsilberkollodiumplatten (Gegenwart von Silbernitrat) mit Eisenvitriol-Entwicklung (physikalische Entwicklung sog. nasser Kollodiumplatten);

1) Poggend. Annal. Bd. 58, S. 107.

2) Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1880. S. 615.

[redacted]

3. bei Bromsilberkollodiumplatten (Badeplatte, sowie Emulsionsplatten) sowohl mit chemischer als physikalischer Entwicklung, mit und ohne Silbernitratüberschuß beim Belichten;

4. bei Bromsilbergelatineplatten (gewöhnlichen Gelatinetrockenplatten); sowie bei Jodsilbergelatineemulsion mit chemischer Entwicklung.



Fig. 80. Sonnenbild mit schwachem Lichthof.

5. bei Chlorsilberkollodiumplatten, sowie bei Chlorsilbergelatineplatten mit chemischer Entwicklung;

6. auch bei Jod-, Brom- und Chlorsilber auf Papier (Badeverfahren) läßt sich sowohl naß als auch trocken, sowie mit physikalischer und chemischer Entwicklung das Auftreten der Solarisationserscheinungen beobachten.



Fig. 81. Sonnenbild mit stärkerem Lichthof.

Die Solarisationserscheinung ist also gemeinsam dem Jod-, Brom- und Chlorsilber; sie ist weder an eine bestimmte Art der verschiedenen photographischen Entwickler gebunden; auch ist sie von der Natur des Bindemittels unabhängig (s. unten), da auch bindemittelfreie[1]) Silberhaloidverbindungen die Solarisation klar und deutlich aufweisen.

1) Schaum (Eders Jahrb. f. Phot. 1904. S. 425).

Die Solarisation tritt bei enorm verlängerter Belichtung in mehreren Stadien auf. Jansen[1]) beobachtete 1880 bei der Anwendung des direkten Sonnenlichtes auf Bromsilbergelatine- und Tanninkollodiumtrockenplatten (gelegentlich der Photographie der Sonne) bei fortwährend verlängerter Exposition folgenden Verlauf der Solarisationserscheinungen:

1. das gewöhnliche negative Bild;

2. nach längerer Belichtung einen ersten neutralen Zustand; die Platte wird gleichmäßig dunkel bei der Einwirkung des Entwicklers;

3. ein positives Bild, das dem ersten neutralen Zustande folgt;

4. einen zweiten neutralen Zustand, der dem ersten entgegengesetzt ist und wo die Platte unter dem Einfluß des Entwicklers gleichmäßig hell wird;

5. ein zweites negatives Bild (Negativ zweiter Ordnung), das dem gewöhnlichen negativen Bilde ähnlich ist, aber sich von demselben unterscheidet durch die Zwischenzustände, durch die es von demselben getrennt ist, und die enorme Steigerung der Lichtintensität, die notwendig ist, um dasselbe zu erhalten;

6. ein dritter neutraler Zustand, wo das negative Bild zweiter Ordnung verschwindet und durch eine gleichmäßig dunkle Färbung ersetzt ist.

Die Intensität des Lichtes, welche erforderlich ist, um das zweite negative Bild zu erhalten, ist 100000mal so groß wie die, welche das gewöhnliche negative Bild gibt.

Die Solarisationsphänomene verlaufen bei steigender Belichtung kontinuierlich und mit großer Regelmäßigkeit.[2])

Man kann Solarisationsphänomene leicht als Vorlesungsversuch demonstrieren, wenn man eine Bromsilbertrockenplatte hinter der Skala eines Chapman Jones-Sensitometers oder dergl. im Abstande von 50 cm ca. 10 Minuten beim Lichte eines Auer-Gasglühlichtbrenners belichtet und dann entwickelt. Die gebräuchlichen Entwickler geben deutliche Solarisation; Zusatz von 10 Prozent Bromkalium zum Pyrogallol-Soda-Entwickler drückt die Solarisationsgrenze mächtig herab; ähnlich wirkt Verminderung des Alkaligehaltes im Entwickler.[3])

Über die zu diesen Prozessen mit Bromsilbergelatineplatten erforderliche Lichtmenge geben Eders Messungen (a. a. O.) Aufschluß:

Bromsilbergelatine		Erforderliche Lichtmenge Kerzen-Meter-Sekunden (H.M.S.)
Erster Anfang des latenten normalen Lichtbildes (Schwellenwert)	mit chemischer Entwicklung	0,1
Kräftiger Mittelton des normalen Negativs		1—2
Kräftige Schwärzung im hellen Lichte		8—10
Beginn der direkten photographischen Schwärzung		3000—10000
Beginn der Solarisation an der Grenze der neutralen Zone		27000—40000
Deutlich abgestufte Umkehrung für Solarisationsdiapositive		300000 und darüber.

1) Compt. rend. Juni 1880. Bd. 90, S. 1447 und Bd. 91, S. 199; Moniteur de la Phot. 1880. S. 114; Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1880. S. 615.

2) Vojtech zeigte, daß die Solarisation regelmäßig kontinuierlich verläuft, im Gegensatze zu den Angaben von Englisch (vergl. Vojtech, Phot. Korresp. 1904. S. 398).

3) Vergl. Eder (Phot. Korresp. 1902. S. 646); ferner Bd. III. 5. Aufl. dieses Handbuches.

Diese Grenze der Solarisation gilt für normale kräftige Entwickler; stark verzögernde Entwickler, z. B. Pyrogallol mit wenig Alkali oder Entwicker mit viel Bromkaliumzusatz rücken die Solarisationsgrenze weit hinaus.

Bromsilber-Kollodiumplatten mit chemischer Entwicklung (ohne Silbernitratüberschuß, bloß mit Wasser belichtet) zeigen den Beginn der Solarisation bei 100 bis 500facher Belichtung über den Schwellenwert, starke Solarisation bei 2000 bis 3000facher Überbelichtung (Eder).[1] (Vergl. S. 285 dieses Handbuches.)

Die Solarisationsbilder entwickeln sich häufig mit etwas anderen Farbennuancen als das normale negative Bild (vergl. S. 293).

Die Solarisationserscheinung (bei Bromsilbergelatine) beginnt zunächst an der Oberfläche und dringt nur langsam ins Innere des Kornes; sie liegt auch mehr an der Oberfläche der Bromsilbergelatineschicht als in der Tiefe.[2]

Die Reaktionsgeschwindigkeit des solarisierten Bromsilbers und des normal belichteten (ein normales Negativ beim Entwickeln lieferndes) gegenüber den chemischen Entwicklern ist nicht gleich. Man kann bei Bromsilbergelatineplatten, welche unter einem Skalenphotometer (z. B. Chapman-Jones) bis zum Beginn starker Solarisation belichtet wurden, leicht beobachten, daß zuerst ein dünnes normales Negativ erscheint, welches binnen kurzer Zeit in ein solarisiertes Positiv umschlägt; schwache Entwickler (mit wenig Alkali oder viel Bromkalium) gestatten die genügend weite Auseinanderschiebung beider Vorgänge. Die Solarisationserscheinung ist sicherlich an einen besonderen Zustand des zersetzten Bromsilbers gebunden. Durch sehr langsame Entwicklung (Entwickler mit viel Bromkalium,[3] insbesondere Pyrogallol-Soda-Entwickler; Entwickler mit wenig Alkali;[4] alkalische Entwickler, in denen hinterher das Alkali mit Säuren oder Bisulfiten usw. teilweise abgestumpft wurde),[5] kann man die Solarisationsgrenze hinausschieben und normale Negative erzielen, dort wo starke Entwickler

---

1) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. 1905. Bd. 114. Abt. IIa.

2) Abney (s. Bd. III. 5. Aufl. S. 113); vergl. auch Lüppo-Cramer (Phot. Korresp. 1903. S. 494 und 1905. S. 254).

3) Zuerst für Pyrogallol-Entwickler mit viel Bromkalium angegeben von Eder (1. Aufl. dieses Handbuches. 1885. Bd. II, S. 44); später neuerdings von ihm bewiesen für Pyrogallolsoda mit Bromkalium (Phot. Korresp. 1902. S. 645).

4) Zuerst für Hydrochinon-Entwickler mit sehr wenig Alkaligehalt gezeigt von Einsle (Eders Jahrb. f. Phot. 1892. S. 111; Phot. Korresp. 1903. S. 454).

5) S. Bd. III. 5. Aufl. S. 114, 463 und 827.

deutliche Solarisation geben. Nichtsdestoweniger ist es falsch, wenn man in Verkennung der Solarisationsphänomene behaupten wollte, „die Solarisation sei ein bloßes Entwicklerphänomen", welcher falsche Satz von Precht aufgestellt, aber von Eder, Lüppo-Cramer u. a. als unrichtig zurückgewiesen wurde.[1])

Man hat auch versucht, die Solarisation in Bromsilbergelatine auf eine Gerbung der stärker belichteten Stellen durch das beim Belichten aus dem Bromsilber abgespaltene Brom zurückzuführen;[2]) jedoch ist diese „Gerbungstheorie" des Solarisationsbildes unhaltbar, weil die geringen Mengen des während der Belichtung abgespaltenen Broms im trockenen Zustande die Gelatine nicht so merklich gerben, daß die Entwicklerdiffusion gehemmt würde; ferner weil dieselben Solarisationsphänomene bei Bromsilberkollodium, Daguerreotypplatten usw. vorkommen, bei welchen irgend eine Gerbung der Bildschicht durch abgespaltenes Brom ausgeschlossen ist.

Abney beobachtete, daß Anwesenheit vieler oxydierender Substanzen (Kaliumbichromat, Hypermanganat, Wasserstoffsuperoxyd, verdünnte Mineralsäuren) bei der Belichtung die Solarisation bei Jod- und Bromsilberplatten fördern; bei Jodsilber befördert saure Jodkaliumlösung die Solarisation mehr als alkalische. Abney fand, daß reduzierende Substanzen, wie Pyrogallol, Gallussäure, Eisenvitriol, Ferrocyankalium, Nitrite, Sulfite die Solarisationserscheinungen mehr oder weniger hindern; auch bei Bromsilbergelatineplatten hilft Imprägnieren mit Kaliumnitrit gegen Solarisation (Abney,[3]) Lüppo-Cramer).[4]) Auch in einer Atmosphäre von Wasserstoff, oder unter flüssigem Benzin, soll keine Solarisation zustande kommen (Abney).

Abney hält das solarisierte Bromsilber usw. für ein Oxybromid des Silbers;[5]) diese Theorie hält Lüppo-Cramer für sehr zweifelhaft, weil angesäuertes Silbernitrat (also ein Oxydationsmittel) die Solarisation bis zu einem gewissen Grade (wenigstens bei Brom-

---

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1903. S. 423; 1904. S. 424.

2) Diese Theorie war von Liesegang, später von Luther angeregt und von Englisch und Precht in sehr unglücklicher Weise verteidigt worden (vergl. Eders Jahrb. f. Phot. 1903 und 1904); mußte aber, als mit den experimentellen Tatsachen unvereinbar, fallen gelassen werden, insbesondere zufolge der Polemik von Lüppo-Cramer und Büchner kontra Englisch (Eders Jahrb. f. Phot. 1903 und 1904. S. 423), wobei die „Gerbungstheorie" der Solarisation als falsch bekämpft wurde.

3) Abney, Instructions in Phot. 1882. S. 20.

4) Phot. Korresp. 1905. S. 259.

5) Proc. Roy. Soc. 1873. Bd. 27, S. 291 und 451; Philosoph. Magaz. 1880. (5) Bd. 5, S. 61 und (5) Bd. 10, S. 200.

silbergelatine) ähnlich wie Nitrit hindert; er glaubt, daß alle Körper, welche die Halogenabspaltung beschleunigen, die Solarisation hindern.

Lüppo-Cramer hält es für höchst unwahrscheinlich, daß der Luftsauerstoff in dem kurzen Momente, der bei intensivem Lichte zum Eintritt der Solarisation genügt, sich des so widerstandsfähigen Subbromids bemächtigen sollte, desselben Subbromids des latenten Bildes, das im Dunkeln gegen Sauerstoff und selbst starke Oxydationsmittel so indifferent ist.[1])

Luggin[2]) vertritt die Ansicht, daß die bei starker Belichtung entstehende verhältnismäßig große Menge von Silbersubbromid unter dem Einflusse des steigenden Bromdruckes (s. S. 211) dem Bromsilber die Fähigkeit nimmt, Keimpunkte für die Metallablagerung bei der Entwicklung zu geben. Luggin hebt auch hervor, daß die Anwendung geeigneter Absorptionsmittel für Brom (chemischer Sensibilisatoren) das wirksamste Mittel sei, den Bromdruck möglichst niedrig zu halten und damit die Solarisation hinauszuschieben.

Das viel leichtere Solarisieren des Jodsilbers[3]) in Form von Jodsilbergelatine paßt sehr gut zu der Lugginschen Auffassung. Jodsilbergelatine zeigt schon starke Solarisationserscheinungen lange bevor noch eine direkt sichtbare Schwärzung eingetreten ist, indem hier wahrscheinlich viel geringere Mengen von Halogen schon genügen, um den für die Umkehrung erforderlichen Halogendruck zu leisten (Lüppo-Cramer). Man darf aber nicht übersehen, daß Jodsilberkollodium mit Silbernitratüberschuß auch starker Solarisation unterworfen ist (Eder).

Chlorsilbergelatine liefert in eklatanter Weise das umgekehrte Extrem. Es läßt sich ein normales Bild frei von jeder Umkehrungserscheinung noch „entwickeln", resp. verstärken (sowohl im chemischen wie im physikalischen Entwickler), wenn das Bild durch direkte Lichtwirkung schon zu großer Intensität gediehen ist. Hierbei ist zu erinnern, daß Chlorsilber bei fortgesetzter Belichtung bis zu Metall reduziert wird (Lüppo-Cramer).[4])

Die Solarisation tritt nach Luggin (bei Bromsilbergelatine) leichter ein, je intensiver das Licht ist; schwaches Licht wirkt selbst bei entsprechend längerer Belichtung weniger solarisierend.

---

1) Phot. Korresp. 1905. S. 374; vergl. ferner ebenda 1900. S. 348 u. 1902, S. 134.

2) Eders Jahrb. f. Phot. 1898. S. 162. — Zeitschr. f. phys. Chem. 1897. Bd. 23, S. 626.

3) Vergl. Phot. Korresp. 1903. S. 614, Abs. 5; s. auch Eders Handbuch. 2. Aufl. 6. Heft, S. 77.

4) Phot. Korresp. 1905. S. 377.

Auch der Satz von Luggin: „Oft wird man den Beginn der Solarisation dadurch hinausschieben können, daß man kleinere Blenden wählt und dafür die Expositionszeit verlängert", findet sich bei Jodsilbergelatine auffallend bestätigt, indem hier die Solarisation außerordentlich von der Lichtintensität abhängt (Lüppo-Cramer a. a. O.).

Wenn es auch sehr zweifelhaft ist, ob das Solarisationsbild aus Oxybromid usw. besteht, so ist doch wahrscheinlich, daß die Substanz des normalen latenten Lichtbildes anders zusammengesetzt ist, als die des solarisierten. Vielleicht ist im normalen latenten Lichtbild ein großer Komplex von wenig zersetzten Bromsilbermolekülen als Photobromid vorhanden, während im solarisierten die Spaltung weiter geht[1]) und ein gegen Entwicklerflüssigkeiten beständigeres Subbromid sich bildet, welches sich auch in anderer Weise chemisch different verhalten müßte.

Diese Anschauung stimmt mit der Ostwaldschen Stufenregel, welche sagt, daß bei allen chemischen Vorgängen sich zunächst jene Reaktionsprodukte bilden, die unter den jeweiligen Umständen die labilsten sind.[2]) Nach diesem Naturgesetz, das geeignet ist, bei der Aufdeckung eines Reaktionsvorganges allgemeine Anhaltspunkte zu bieten, wäre es nicht unwahrscheinlich, daß das erste photochemische Zersetzungsprodukt beim Belichten des Bromsilbers (d. i. das normale latente Lichtbild) labiler, leichter reduzierbar (reaktionsfähiger) wäre, als das nächstfolgende Spaltungsprodukt, nämlich die schwerer reduzierbare Bildsubstanz des solarisierten Lichtbildes.

Durch die Solarisationsvorgänge wird die Bildsubstanz des Lichtbildes chemisch verändert.[3]) Die Bildsubstanz des normal sich entwickelnden Bildes verhält sich gegen chemische Reagentien anders als diejenige des solarisierten Bildes. Bromwasser, ferner Salpetersäure, Chlorsäure, Persulfate usw. zerstören das Solarisationsbild, nicht aber oder viel schwieriger die im Lichte direkt geschwärzten Bromsilberteile; Fixiernatron zerstört (wenigstens in gewissen Grenzen) auf Bromsilbergelatine das Solarisationsbild und hinterläßt ähnlich wie die oben genannten Oxydationsmittel ein sich normal entwickelndes latentes Lichtbild.[4])

1) Z. B. könnte die Bildsubstanz des latenten Bildes $Ag_m Br_{m-1}$ und jene des solarisierten Bildes $Ag_n Br_{n-1}$ sein, wo $m > n$ ist.

2) W. Ostwald, Grundlinien der anorganischen Chemie. 1900. S. 215 u. 227.

3) Moser hatte vor mehr als 60 Jahren geglaubt, bei Daguerreotypplatten die Solarisation als rein physikalische Erscheinung auffassen zu können (nach Art der Hauchbilder), jedoch zeigten alle späteren Versuche, daß die solarisierten Silberbilder sich chemisch vom normalen latenten Lichtbild unterscheidet.

4) Vergl. dieses Handbuch. Bd. III. 5. Aufl. S. 831.

Wässerige Lösungen von Brom führen anfänglich das solarisierte Lichtbild in normal (d. i. negativ) sich entwickelnde Bromsilbergelatine über; bei längerer Einwirkung werden beide Lichtbilder zerstört. Diese Beobachtung machte Lüppo-Cramer für Kollodiumemulsion sowie für Gelatineplatten,[1]) bei welchen aber eine störende Gerbung der Gelatine eintritt. Nach Eder[2]) zerstört eine wässerige Lösung von Chromsäure (1 g Kaliumbichromat, 3 g Schwefelsäure und 100 ccm Wasser)[3]) das schwache normale, latente Lichtbild auf Bromsilbergelatine (vergl. Bd. III, 5. Aufl. S. 831) und führt die stark solarisierten Bromsilberbilder nach 10—15 Minuten langer Einwirkung in einen Zustand über, welcher die normale Entwicklung eines normalen Negatives (an Stelle des Solarisationsdiapositives) gestattet. Dabei wird die vorhandene direkte photographische Schwärzung der überbelichteten Platte an den schwächeren Graden des Sensitometers partiell zerstört; die übrig bleibenden geschwärzten Bildstellen entwickeln sich nach der Chromsäurebehandlung aber trotzdem nicht solarisiert, sondern als normales Negativ. Man kann mit dieser Chromsäurelösung sehr schön die Aufhebung der solarisierenden Wirkung des Lichtes als Vorlesungsversuch demonstrieren. Vergl. auch die mikrophotographischen Untersuchungen hierüber von Lüppo-Cramer.[4]) Ammoniumpersulfat wirkt ähnlich (Schaum und Braun).[5])

Wird eine bis zur Solarisation überbelichtete Bromsilbergelatineplatte mit 3prozentiger mit etwas Schwefelsäure versetzter Fixiernatronlösung behandelt (Kogelmann),[6]) oberflächlich mit Natriumthiosulfatlösung fixiert und dann chemisch entwickelt, so entsteht nicht mehr ein solarisiertes, sondern normales negatives Bild (später speziell für neutrales Fixierbad angegeben von Vidal,[7]) und in der Folge von Englisch[8]) genauer beschrieben).

Während oberflächliches Fixieren mit Natriumthiosulfat auf Bromsilbergelatine das Solarisationsbild beseitigt und das restliche Bromsilber beim Entwickeln ein normales (kein solarisiertes) Negativ gibt, hat man dennoch beobachtet, daß sehr starke Solarisationen dem Fixieren stand halten. Wird eine Bromsilberplatte bis zur Solarisation überbelichtet, dann völlig ausfixiert (Natriumthiosulfat) und physikalisch entwickelt, so wird die Solarisation aufgehoben (Lüppo-Cramer);[9]) aber dies geschieht nur innerhalb gewisser Grenzen, denn man kann

---

1) Lüppo-Cramer, Wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiete der Photographie. 1902. S. 106; vergl. ferner Phot. Korresp. 1901. S. 348; 1902, S. 134.

2) Phot. Korresp. 1902. S. 647.

3) Von Eder im Jahre 1881 zum Zerstören von Lichtschleiern auf Bromsilberplatten zuerst verwendet (Phot. Archiv. 1881. S. 109).

4) Phot. Korresp. 1905. S. 257.

5) Phot. Mitt. 1902. S. 224.

6) S. Bd. III dieses Handbuches. 5. Aufl. S. 114.

7) S. Eders Ausführl. Handb. d. Phot. Bd. III. 5. Aufl. S. 828.

8) Eders Jahrb. f. Phot. 1901. S. 608; 1902. S. 79; 1904. S. 423. — Lüppo-Cramer verteidigte die Priorität Vidals (Phot. Korresp. 1904. S. 212). — S. ferner Lüppo-Cramer (Phot. Korresp. November 1905).

9) Phot. Korresp. 1905. S. 260 und 376.

unter Umständen die Reste der Solarisationsphänomene auch beim primären Fixieren und nachfolgenden Entwickeln nachweisen (Sterry).[1] Auch auf Bromsilberkollodium bleiben nach dem Fixieren und darauffolgenden Entwickeln deutliche Spuren der Solarisation nachweisbar (Eder).[2] [Vergl. S. 293.]

Weil die Solarisationserscheinungen sowohl bei Bromsilbergelatine-, als Bromsilberkollodiumplatten mit dem Beginne des Auftretens einer sichtbaren Schwärzung (Graufärbung) eintrat, so waren manche Photochemiker geneigt, die Bildsubstanz des geschwärzten Bromsilbers und jene des Solarisationsbildes für identisch zu halten. Es bleibt aber die Solarisation in vielen Fällen lange hinter dem ersten Auftreten der Schwärzung zurück (z. B. bei Bromsilber + Silbernitrat, s. S. 287; bei Bromsilbergelatine + Kaliumnitrit usw.). Die Solarisation ist nach neueren Untersuchungen von Lüppo-Cramer in hohem Grade von der Korngröße abhängig.[3] Lüppo-Cramer studierte auch die zweite Umkehrung der Solarisation mikrophotographisch.[4]

Der Clayden-Effekt. Clayden stellte vor einiger Zeit fest, daß auf einer Trockenplatte, mit welcher man den Blitz oder eine andere elektrische Entladung photographiert und die man dann kurze Zeit dem Lichte ausgesetzt hat, so daß sie beim Entwickeln über der ganzen Oberfläche etwas schleiert, das Bild des Blitzes oder der Entladung nicht dunkel hervorkommt, sondern fast glasklar, d. h. solarisiert. Er glaubte, daß in diesem Falle eine Bedingung vorhanden sein muß, welche die Erscheinung von der gewöhnlichen Umkehrung des Bildes (Solarisation) unterscheidet, insofern die Reihenfolge, in welcher die beiden Belichtungen vorgenommen werden, einen Faktor bildet; die erwähnte Wirkung tritt nämlich nicht ein, wenn die zum Zwecke des Verschleierns vorgenommene Exposition der Blitz- oder Entladungsaufnahme vorhergeht. Prof. R. W. Wood in Wisconsin hat nun die Versuche Claydens fortgesetzt und versucht, die Ursache dieser eigentümlichen Erscheinung zu ergründen. Im Verlaufe seiner Untersuchungen gelangte derselbe zu dem Schlusse, daß die Kürze der Belichtungsdauer die einzige Eigentümlichkeit der elektrischen Entladung sein könne, welcher die von Clayden beobachtete Wirkung zuzuschreiben sei. Er wies dies in folgender Weise nach: Zwei Schlitze waren durch einen Mechanismus so angeordnet, daß sie innerhalb eines ungemein kurzen Zeitabschnittes (nach der Berechnung $^1/_{55000}$ Sekunde) zusammenfielen. Auf den Punkt des Zusammentreffens der beiden Schlitze wurde das Fokalbild einer kräftigen Bogenlampe geworfen. Die Intensität an diesem Punkte war ungefähr diejenige, welche erforderlich ist, um Papier zu verkohlen. Diesem intensiven Lichte wurden nun Platten während der kurzen Zeit, die dem Zusammentreffen der beiden Schlitze entsprach, exponiert, und beim Entwickeln derselben zeigte sich tatsächlich die oben erwähnte Bildumkehrung, ausgenommen in der Mitte des Schlitzes, wo das Licht am intensivsten gewesen war; an dieser Stelle war die Schicht nicht klar, sondern mit einem Silberniederschlag be-

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1899. S. 289.
2) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. 1905; vergl. auch S. 293.
3) Phot. Korresp. 1905. S. 254.
4) Ibid. 1905. S. 432.

deckt. Prof. Wood schließt daraus, daß die Lichtempfindlichkeit einer Platte, welche während eines sehr kurzen Zeitabschnittes einem intensiven Lichte ausgesetzt wird, abnimmt. Diese Beobachtung läßt sich mit den bekannten Theorien der Entstehung der Lichtbilder schwer erklären.[1])

31. Struktur der entwickelten photographischen Negative und ihr Aufbau aus gewöhnlichem, körnigem, metallischem Silber.

Der Silberniederschlag einer entwickelten photographischen Platte (Bromsilbergelatine-, nasse Jodsilberkollodium-, Chlorsilberplatten usw.) ist keineswegs zusammenhängend, sondern man erkennt unter dem Mikroskop, daß er aus zahlreichen kleinen Körnchen von metallischem Silber[2]) besteht; dabei erscheint die Bildstelle um so dichter und undurchsichtiger (schwärzer) im durchfallenden Lichte, je mehr metallische Silberkörnchen auf die Flächeneinheit der Schicht niedergeschlagen sind; hierbei übt der molekulare Zustand, die Korngröße und Zahl der Silberpartikelchen einen bemerkenswerten Einfluß aus. (Vergl. S. 192, 260 und 262.)

Ein photographisches Emulsionsnegativ, das aus Bromsilbergelatine-Emulsion, z. B. mit Kaliumferrooxalat (Eisenoxalat-Entwickler), entwickelt ist, besteht aus zahlreichen Körnchen, deren Größe (nach dem Fixieren) ungefähr so groß ist, wie das Korn des Bromsilbers (resp. Chlorsilbers) in der ursprünglich verwendeten Bromsilbergelatine-Emulsion war. Grobkörnige Emulsionen geben grobkörnige Negative und umgekehrt. Jedoch ist die Korngröße des Bromsilbers und der aus ihm reduzierten Silberpartikelchen nicht ganz identisch, sondern bei sehr andauernder Belichtung und Entwicklung wächst die Korngröße, so daß die Körnchen sogar untereinander verwachsen; jedenfalls entspricht aber jedes Silberpartikelchen des Negativs einem an der nämlichen Stelle der unentwickelten Schicht vorhanden gewesenen Bromsilberkorn.[3])

Die gewöhnlichen Bromsilbergelatine-Emulsionen des Handels liefern Negative, deren Silberpartikelchen zirka 0,003 mm groß sind (Eder);[4]) bei sehr feinkörnigen

---

1) Phot. Wochenbl. 1900. S. 21; Eders Jahrb. f. Phot. 1900. S. 532.

2) Die mittels Ferrosulfat aus Silbernitrat gefällten, oder aus Bromsilber mittels Kaliumferrooxalat reduzierten und dann fixierten Silberpartikelchen sind der Hauptmasse nach reines Silber. Wurde mit alkalischem Pyrogallol oder dergl. entwickelt, so mengen sich kleine Mengen organischer Substanz (Oxydationsprodukte des Pyrogallols) dem Silberniederschlage bei, färben ihn bräunlich und haften hartnäckig fest (vergl. Eders Jahrb. f. Phot. 1900. S. 534 und 535); Zusatz von Natriumsulfit wirkt dieser Ausscheidung organischer Zersetzungsprodukte entgegen. — Aber auch die für gewöhnlich als reines Silber angesehene Substanz der mit Ferrosalzen entwickelten Bromsilberbilder dürfte nicht unerhebliche Mengen eines Zwischenproduktes enthalten, welche weder in Salpetersäure noch Fixiernatron ganz löslich sind, sondern schwach sichtbar zurückbleiben und sich mit Metolsilberverstärker kräftig entwickeln lassen; vielleicht ist es eine Verbindung von Silber mit wenig Brom (Lüppo-Cramer, s. Bd. III dieses Handbuches. 5. Aufl. S. 825; ferner Phot. Korresp. 1905. S. 319). — Vielleicht spielt auch die chemische oder physikalische Veränderung des Bindemittels hierbei eine Rolle.

3) Vergl. Bd. III. 5. Aufl. S. 819.

4) Phot. Korresp. 1880. S. 310.

Plattensorten finden sich im Durchschnitte im fertigen Negativ Körnchen von zirka 0,008 bis 0,0015 mm Durchmesser.[1])

Die mit Eisenvitriollösung entwickelten nassen Jodsilberkollodiumplatten zeigen Silberpartikelchen von 0,008 bis 0,0016 mm Durchmesser (Eder); jedoch schwankt die Korngröße sehr mit der Entwicklungsdauer und Konzentration des Entwicklers.[2])

Werden photographische Negative mit physikalischen Entwicklern behandelt, so lagern sich mehr oder weniger massige Niederschläge an jedes Silberkörnchen und die Korngröße wächst um das Zwei- bis Dreifache (Eder).

Entwickelte Chlorsilbergelatineplatten sind weit feinkörniger als Bromsilberplatten.

Der Schwärzungsgrad eines photographischen Negativs ist bedingt durch die Größe der Körner, sowie die Anzahl der Körner auf die Flächen- resp. Volumeinheit der Bildschicht (s. S. 260 und 262). Die Zahl der Silberkörner eines gewöhnlichen photographischen Bromsilbergelatinenegativs beträgt an einer mitteldichten Stelle ungefähr 200000 bis 300000 Silberkörnchen pro 1 qmm des Negativs, falls man nämlich die Silberkörnchen nicht nur an der Oberfläche, sondern auch in der Tiefe der Schicht unter dem Mikroskop auszählt. Bei der schwächsten, eben noch sichtbaren Schwärzung eines sehr zarten grauen Tones im photographischen Negativ findet man immer noch zirka 160000 Körnchen (Abegg,[3]) Schaum und Bellach).[4])

Vielleicht bildet sich beim Entwickeln und dem damit verbundenen Reaktionsprozesse des Bromsilbers neben metallischem Silber auch Silbersubhaloid.[5])

Das entwickelte und fixierte Bromsilberkollodiumbild ist in Salpetersäure löslich und zwar das physikalisch entwickelte leichter als das chemisch entwickelte. Das Silbernegativ löst sich klar auf, aber es bleibt ein unsichtbarer Bildrest zurück (vielleicht Silbersubbromid), welcher verursacht, daß sich die Bilder hinterher mit physikalischen Entwicklern wieder auf die ursprüngliche Dichte entwickeln lassen; dagegen zerstört Ferricyankalium und Fixiernatron die Bildspur.[6])

Strukturlose Negative erhält man durch Entwicklung mit Pyrogallol und nachfolgendes Auflösen des Silberbildes mit Farmerschem Blutlaugensalz-Abschwächer, bis nur noch das Farbstoffbild des Pyrogallols übrig bleibt. Da aber die Intensität des Farbstoffbildes viel geringer ist, als jene des Silberbildes, empfiehlt es sich, das ursprüngliche Negativ härter als gewöhnlich zu entwickeln. H. Schnauß bemerkt hierzu, daß es gut sei, um ein kräftiges Farbstoffbild zu erhalten, einen Pyrogallol-Entwickler zu verwenden, der verhältnismäßig wenig Natriumsulfit enthält.[7])

Über Oxydationsprodukte des Entwicklers im Negativ s. Liesegang.[8])

Die Struktur des Bromsilbers in der Gelatineemulsion photographischer Trockenplatten ist bald körnig, bald länglich kristallinisch, mitunter mehr zackig, in anderen Fällen mehr oder weniger rund (s. S. 265). Auch die Struktur des beim Entwickeln reduzierten Silbermetalls zeigt nach dem Fixieren des photographischen

---

1) Näheres hierüber s. Bd. III. 5. Aufl. S. 102.

2) S. Bd. II, S. 53.

3) Eders Jahrb. f. Phot. 1900. S. 548.

4) Ibid. 1903. S. 193.

5) Luther, Die chemischen Vorgänge in der Photographie. 1899. S. 69; Lüppo-Cramer (Phot. Korresp. 1901. S. 421; ferner besonders 1905. S. 319).

6) Lüppo-Cramer (Phot. Korresp. 1901. S. 421; 1903. S. 275; 1905. S. 319).

7) Apollo. 1900. S. 154; Phot. Rundschau. 1900. S. 161.

8) Eders Jahrb. f. Phot. 1896. S. 11.

Negativs eine ähnliche variable Form, wie von verschiedenen Beobachtern festgestellt wurde. Sehr deutlich geht die verschiedene Form des „Silberkorns" photographischer Negative aus den von R. J. Wallace im „Astrophysical Journal" (1904. S. 113) publizierten Mikrophotographien (Fig. 32) hervor, wobei die lineare Vergrößerung zirka 400fach ist.

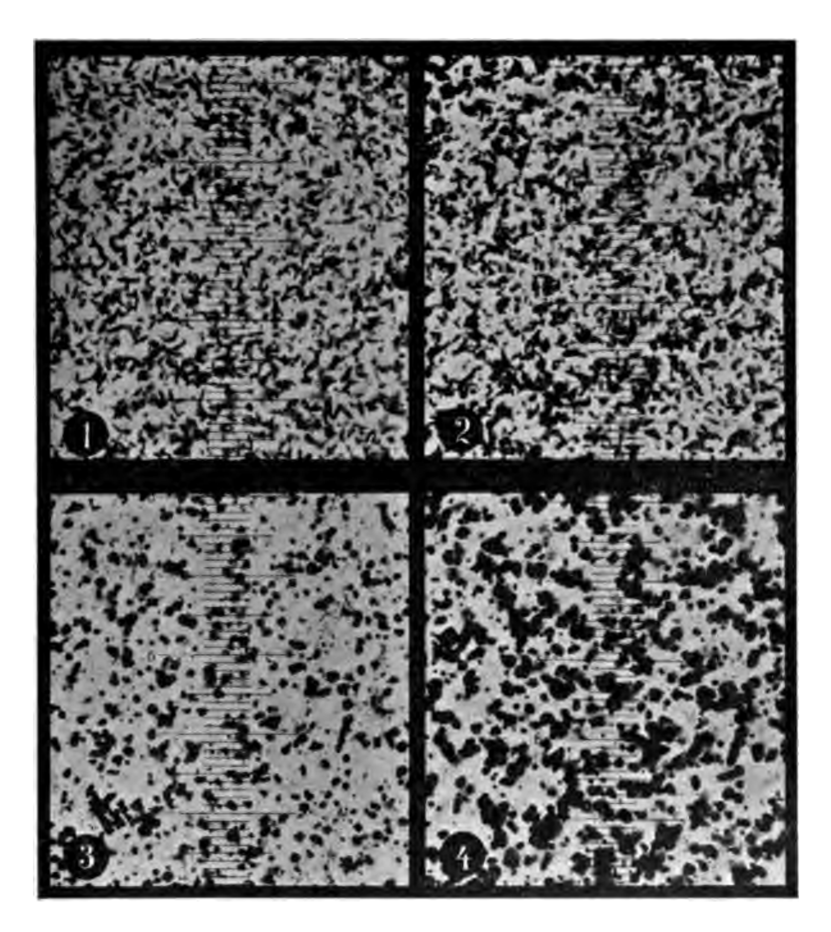


Fig. 32. Mikroskopische Vergrößerung des Silberkornes in photographischen Negativen (mit einkopierter Mikrometerskala).

Man erkennt bei sogenannten Rapidplatten je nach ihrer Fabrikationsart (nicht näher angegebene Abweichung bei der Herstellung der Bromsilbergelatine) bald eine Art Kristallnadeln (1 und 2), bald mehr rundliche Silberkörner (3), während die vorgenommene Verstärkung des Negativs mit Quecksilberchlorid und Ammoniak das Korn stark vergröbert (4). Übrigens ist auch die Art und Zeitdauer der Entwicklung nicht ohne Einfluß auf die Korngröße der reduzierten Silberpartikelchen.[1])

---

1) Vergl. insbesondere Lumière und Seyewetz (Jahrb. f. Phot. 1905. S. 409), ferner Lüppo-Cramer (ibid. 1905. S. 411).

32. Vorkommen von kolloidalem Silber und seiner verwandten allotropen Modifikationen in photographischen Bildern.

In der Regel ist, wie erwähnt, der dominierende Hauptbestandteil eines gewöhnlichen photographischen Negativs das gewöhnliche körnige Silbermetall (s. S. 313).

In vereinzelten Fällen entstehen aber beim photographischen Prozesse rote, gelbe bis grünliche Silberreduktionen, welche durch ihre Färbung an die Carey-Leaschen allotropen Silbermodifikationen erinnern. So z. B. beobachteten Eder und Pizzighelli[1]) die Entstehung grellroter Silberniederschläge beim Entwickeln von Chlorsilbergelatineemulsion mit Hydrochinon und Ammoniumkarbonat, wobei wahrscheinlich etwas Chlorsilber vom Ammonsalz gelöst und zugleich in der allotropen roten Form an den Bildstellen ausgeschieden wurde; diese Silberniederschläge sind äußerst feinkörnig. In ähnlicher Weise ist Chlorsilber besonders geeignet nicht nur rötliche, sondern auch grünliche usw. Silberniederschläge zu geben. Auch geben kolloidale, ganz unreife, Bromsilbergelatineschichten hell rötlich oder bräunlich gefärbte photographische Silberbilder beim Entwickeln.[2])

Außerdem treten aber Umsetzungen nach Art kolloidaler Silberlösungen auch bei gewissen fehlerhaften Begleiterscheinungen gelegentlich der Herstellung photographischer Negative oder Diapositive mit dem Entwicklungsverfahren auf, welche der Photograph „Rotschleier", „Grünschleier" oder — wenn er im durchfallenden Licht anders (z. B. rötlich) als im reflektierten Licht (z. B. lehmfarbig) erscheint — „dichroitischen Schleier" nennt; diese „Schleier legen sich über die ganze Schicht" (nicht nur an die Bildstellen). Diese Art von Schleier entsteht stets, wenn die Entwicklerflüssigkeit kräftige Lösungsmittel für Bromsilber (resp. Chlorsilber) enthält, so daß etwas Silbersalz gelöst, vom Entwickler kolloidal reduziert und dann mit den charakteristischen lebhaften Farben in der Schicht niedergeschlagen wird; diese Schichten sind fast kornlos und unterscheiden sich unter dem Mikroskop leicht von den viel gröberen Partikelchen des gewöhnlichen grauen Silbers. (Vergl. die Mikrophotogramme von Lüppo-Cramer.)[3])

Beim Aussetzen von Silbernitrat, Citrat usw. in Gelatine- oder Eiweißlösungen an das Licht entstehen meist rot gefärbte Ausscheidungen von kolloidalem Silber. Die aus Silberalbuminat oder Silber-

---

1) Vergl. Bd. III dieses Werkes. 5. Aufl.
2) Vergl. dieses Handbuch. Bd. III. 5. Aufl. S. 23.
3) Phot. Korresp. 1904. S. 23.

[redacted]

citrat (eventuell Chlorsilber) hergestellten photographischen Kopien, welche durch den sog. photographischen Auskopierprozeß durch direkte Lichtwirkung entstanden sind, zeigen warme Farbentöne, sind äußerst feinkörnig und dürften mit kolloidalem Silber und seinen Verwandten innig zusammenhängen. Daß solche Silberreduktionen sich gegen Schwefelammonium anders verhalten, als das körnige gewöhnliche Silber der Entwicklungsbilder, zeigte E. Valenta.[1])

33. Veränderungen photographischer Platten durch Einwirkung von Dämpfen, Evaporationen von Metallen, Prinzip der Ozotypie. — Russel-Effekt. — Phototechie. — Übertragung von Lichtbildern durch Berührung.

Die photographische Bromsilbergelatineplatte ist ungemein sensibel gegen ganz schwache chemische Agentien (Reduktionsmittel usw.), gegen Gase und Dämpfe, z. B. Terpentinöl[2]) oder andere Stoffe,[3]) welche

---

1) E. Valenta fand, daß Schwefelammonium auf das fertige, entwickelte und fixierte Bild sehr feinkörniger (kornloser) Emulsion, wie man sie im Lippmann-Verfahren anwendet, ferner auf Chlorsilberentwicklungs- und Auskopieremulsionsbildern ganz anders wirkt als auf gewöhnliche Bromsilbergelatine- oder Kollodiumnegative. Die ersteren bleichen in verdünntem Schwefelammonium vollkommen gleichmäßig aus. Die entwickelten Kollodium- und gewöhnlichen Gelatinetrockenplattenbilder werden durch Schwefelammonium nicht geschwächt. Die Analyse ergab, daß das entstandene Produkt ein sehr blaßgelb gefärbtes Schwefelsilber ist, welches einen höheren Schwefelgehalt besitzt, als der Formel Ag_2S entspricht (Phot. Korresp. 1901. S. 303; Eders Jahrb. f. Phot. 1902. S. 463). — Dr. Baekeland untersuchte das Verhalten von verschiedenen Silberkopien gegen Schwefelwasserstoff, indem er dieselben in einen Kasten brachte und daselbst Schwefelnatrium mit etwas Essigsäure befeuchtete. Unter dem Einflusse des sich entwickelnden Schwefelwasserstoffes werden die Kopien nach $^1/_2$ bis einigen Stunden verändert und zwar: am raschesten im Tonfixierbade getonte Aristo- oder Celloïdinbilder, viel später Albuminkopien, worauf Aristo- oder Celloïdinbilder, die in getrennten Bädern getont wurden, folgen; Bromsilberentwicklungsbilder sind besonders gut widerstandsfähig (Phot. Mitt. Bd. 33, S. 73; Jahrb. f. Phot. 1897. S. 367).

2) Sperber (Eders Jahrb. f. Phot. 1899. S. 501.

3) Die chemischen Wirkungen von Ozon auf photographische Schichten untersuchten Schaum und Braun und finden im Gegensatz zu Villard, Graetz und Dony-Hénault, es sei Ozon auch bei der Abwesenheit von organischen Substanzen photographisch wirksam auf Bromsilberschichten. Wasserstoffsuperoxyd zeigt eine bei steigender Temperatur sich periodisch ändernde Intensität der Einwirkung, wie an dort beigefügten Abbildungen zu erkennen ist. Äthyläther- und Methylalkoholdämpfe u. dergl. haben (wohl infolge eines Gehaltes an Gasionen resp. an Wasserstoffsuperoxyd) kräftige Wirksamkeit. Die genannten Dämpfe und in noch höherem Grade die flüssigen Systeme geben bei längerer Einwirkung solarisationsartige Umkehrungserscheinungen (Zeitschr. f. wiss. Phot. 1904. S. 285). Vergl. auch Lüppo-Cramer (Phot. Korresp. 1902. S. 565).

sich in einer unendlich kleinen, kaum nachweisbaren Menge ausscheiden. — Über Wasserstoffsuperoxyd s. S. 131.

Die Kenntnis der allmählich zersetzenden Wirkung von Dämpfen oder Strahlungen, welche von so verschiedenartigen Substanzen ausgehen und die Bromsilberplatten verändern, ist von Wichtigkeit, weil sie Störungen im photographischen Prozesse mit sich bringen können.

Manche chemischen Agentien versetzen das Bromsilber, z. B. Bromsilbergelatineplatten (oder andere Silberhaloidschichten), in einen Zustand, welcher das Entwickeln der betreffenden Stellen mit photographischen Entwicklern gestattet, ungefähr so, als ob ein Lichtbild vorhanden wäre. In diesem Sinne sind manche Dämpfe und Flüssigkeiten „photographisch aktiv", z. B. Wasserstoffsuperoxyd selbst in enormer Verdünnung und zwar sowohl in Form von Dämpfen als verdünnten wässerigen Lösungen, wie Russell gefunden hat.[1])

Die photographischen Schichten, welche Jod-, Brom- oder Chlorsilber enthalten, erleiden im Dunklen durch verschiedene chemische Reduktionsmittel[2]) eine für das Auge unmittelbar nicht wahrnehmbare Veränderung, welche ähnlich jener des latenten Lichtbildes ist, denn die so behandelten Stellen werden von den Entwicklern geschwärzt. Es liegt hier offenbar eine schwache chemische Reduktion des Bromsilbers usw. zu einer Art Subbromid vor, welches vom Entwickler leichter geschwärzt wird als reines Bromsilber.

Unterphosphorigsaure Salze (Hypophosphite) bewirken in wässeriger Lösung nach mehrtägiger Einwirkung (im Dunkeln) eine unsichtbare Veränderung der Silberhaloide,[3]) insbesondere auch der Bromsilbergelatine,[4]) welche identisch mit dem latenten Lichtbilde ist. Besonders wirksam ist eine Lösung von Calciumhypophosphit. Die in dieselbe eingetauchten Bromsilberplatten erleiden beim nachfolgenden Entwickeln eine intensive Schwärzung, gerade so, als ob sie belichtet worden wären. Jedoch bewirken die Phosphite niemals für sich allein direkt eine wahrnehmbare Schwärzung; sie können also nur ein latentes unsichtbares entwicklungsfähiges Bild, nicht aber ein direkt dunkel gefärbtes Produkt erzeugen. Es kann also die Behandlung mit Hypophosphit bei Halogenverbindungen des Silbers die Rolle von Licht spielen; beide können eine direkte und auch eine umgekehrte (solarisierende) Wirkung ausüben; jedoch ist das Solarisationsbild des Lichtes wahrscheinlich anderer chemischer Natur, als dasjenige der Hypophosphate (Kogelmann).

---

1) Proc. Royal Soc. Bd. 64, S. 409; Eders Jahrb. f. Phot. 1898. S. 246, 1899. S. 9 und 500; vergl. dieses Handbuch Bd. III. 5. Aufl. S. 91, 440 und 824.

2) Es sind solche Reduktionsmittel, deren elektrochemisches Potential positiver als dasjenige des Halogensilbers ist; vergl. Bredig (Eders Jahrb. f. Phot. 1895. S. 19); Luther (Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 30, S. 628); Schaum (Zeitschr. f. wiss. Phot. 1904. S. 206).

3) Carey Lea (Phot. Wochenbl. 1887. S. 235, 249 und 253).

4) Fr. Kogelmann (Phot. Wochenbl. 1895. S. 430).

[redacted]

Eine Lösung von Zinnchlorür in reinem Wasser in einer Verdünnung 1:200000 Wasser genügt, um auf einer Bromsilbergelatineplatte im Finstern in wenigen Minuten eine latente Wirkung hervorzurufen, wie man sie beim Entwickeln eines Lichtbildes beobachtet (Namias).[1]

Aber auch Oxydationsmittel (Persulfate, Wasserstoffsuperoxyd, verdünnte Salpetersäure) affizieren das Bromsilber, so daß es leichter im photographischen Entwickler reduziert wird, wofür die theoretische Erklärung schwer wird.[2]

Es ist bemerkenswert, daß stärker konzentrierte Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd (H_2O_2) das latente Bromsilberbild schwächen oder zerstören, ja sogar auf schleierigen Bromsilberplatten den Schleier zerstören, so daß sie sich dann klar entwickeln lassen; badet man Bromsilbergelatineplatten in verdünntem Wasserstoffsuperoxyd, so werden sie im photographischen Entwickler geschwärzt; bei Bromsilberkollodium aber tritt keine Wirkung ein. Während verdünnte neutrale oder schwach saure Wasserstoffsuperoxydlösungen stets diese Wirkung hervorbringen, bewirkt alkalische H_2O_2-Lösung kein Verschleiern von Bromsilbergelatine (mit darauffolgender Entwicklung), trotzdem es an und für sich ein stärkeres Reduktionsmittel als neutrales H_2O_2 ist (Lüppo-Cramer).[3] [Vergl. S. 131.]

Das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds, ähnlich wie Licht dem Bromsilber eine Entwicklungsfähigkeit zu erteilen, wird in der Katatypie verwandt.[4]

Tränkt man ein Stück Filtrierpapier mit einer äußerst verdünnten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd (1:1000000) und bringt dasselbe für einige Stunden in die Nähe einer photographischen Platte, so tritt beim Hervorrufen Schwärzung ein. Diese Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd geht auch durch dünne Schichten der Gelatine, Celluloid, Guttapercha usw., nicht aber durch Glimmer und Glas.[5] Die Wirkung des Wasserstoffsuperoxydes wurde von zahlreichen Forschern näher studiert.

Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds (H_2O_2) auf Bromsilber: Die Wirkung des H_2O_2 in alkalischer Lösung als Entwickler wurde bereits 1894 von Le Roy[6] erkannt und auch von Andresen[7] genauer studiert. Andresen (a. a. O.) fand auch, daß das H_2O_2 in saurer Lösung als Abschwächer dienen kann.

---

1) Phot. Korresp. 1905. S. 155.

2) Schaum zieht die Möglichkeit der Entstehung leichter reduzierbarer Oxybromide in Betracht (Zeitschr. f. wiss. Phot. 1904. S. 206).

3) Phot. Korresp. 1902. S. 563.

4) Vergl. über Katatypie Jahrb. f. Phot. 1903 u. ff.

5) Russel (Chem. News. 1899. S. 121; Phot. Rundschau. 1899. S. 290).

6) Bull. Soc. Franç. Phot. 1894. S. 23 nach Eders Jahrb. f. Phot. 1895. S. 413.

7) Phot. Korresp. 1899. S. 260.

W. J. Russel[1]) zeigte, daß H_2O_2 schon in minimaler Menge bei seiner Verdunstung die photographische Platte stark affiziert und daß verschiedene Metalle wie organische Körper in schwach feuchtem Zustande auf Bromsilbergelatine wirken, sogar durch dazwischen gelegte Schichten von Gelatine, Celluloid und andere hindurch. Auch diese Wirkungen schrieb Russel einer intermediären Bildung von H_2O_2 zu. Russel stellte bereits die der Solarisation analoge „Umkehrung" der H_2O_2-Wirkung fest. Lüppo-Cramer[2]) stellte fest, daß die Wirkung des neutralen H_2O_2 mit seiner reduzierenden Wirkung als Entwickler nichts zu tun hat, daß die verschleiernde Wirkung auf das Bromsilber vielmehr analog der von Salpetersäure, Persulfat, Schwefelsäure, Salzsäure, Bromwasser u. a. m. verläuft, bei denen eine Reduktion gar nicht möglich ist. Derselbe Autor studierte auch die solarisationsähnlichen Umkehrungserscheinungen genauer.

Graetz[3]) faßt die Wirkung des H_2O_2 als Strahlungserscheinung auf, die der der Kathoden- und Becquerel-Strahlen verwandt sei. Oct. Dony-Hénault[4]) führte auch die photographische Aktivität von mit Ozon behandelten Körpern auf die intermediäre Bildung von H_2O_2 zurück. Über strahlungsähnliche Einwirkungen von Wasserstoffsuperoxyd auf Bromsilbergelatine s. ferner Merkens, Precht und Otsuki. ferner Stöckert (Physikal.-chem. Zentralbl. 1905. S. 633 u. ff.). — Lüppo-Cramer[5]) weist darauf hin, daß jene Wirkung des H_2O_2 nur bei photographischen Schichten eintritt, die einen „chemischen Schleier" besitzen, dagegen werden ganz ungereifte Schichten von H_2O_2 nicht affiziert. Die Wirkung des H_2O_2 ist nach Lüppo-Cramer dadurch von der des Lichtes fundamental verschieden (auch wenn Strahlung vorliegt). daß das Licht eine direkte Reduktion der Silberhaloide bewirkt, die bei H_2O_2, Salpetersäure usw. undenkbar ist.

34. Photographische Wirkung von Ozon auf Bromsilbergelatine.

Nach P. Villard (Bull. Soc. Franç. Phys. 1902 Nr. 175) wirkt Ozon auf photographische Platten, so daß sich dann das Bromsilber durch photographische Entwickler reduzieren läßt, ähnlich wie wenn es belichtet gewesen wäre, und zwar soll die Wirkung Aluminiumfolien durchdringen. Nach Octavian Dony-Hénault soll reines Ozon nicht auf die photographische Platte wirken, sondern nur bei Gegenwart gewisser Substanzen, z. B. feuchter Luft, wenn Wasserstoffsuperoxyd entsteht, dessen photographische Aktivität bekannt ist.[6]) Auch L. Graetz[7]) konnte die photographische Wirkung des Ozons nicht finden, dagegen ist nach Schaum und W. Braun dennoch eine solche Wirkung auch auf reinem bindemittelfreien Bromsilber vor-

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1900. S. 338 bis 352.
2) Phot. Koresp. 1902. S. 563.
3) Physik. Zeitschr. 1902. Nr. 5. S. 160; 1903. Nr. 9. S. 271.
4) Ibid. 1903. Nr. 14. S. 416.
5) Phot. Korresp. 1903. S. 670.
6) Physik. Zeitschr. 1903. S. 416; Eders Jahrb. f. Phot. 1904. S. 339.
7) Physik. Zeitschr. 1904. Bd. 5, S. 688.

[redacted]

handen.[1]) Übrigens zeigte A. Uhrig, daß völlig trockenes Ozon überhaupt chemisch nicht reagiert, sondern nur bei Spuren von Feuchtigkeit.[1])

35. Photographische Wirkung mancher Körper im Kontakte mit sensiblen Schichten bei Ausschluß von Licht.

Es gelingt nicht, das auf einer Jod- oder Bromsilberplatte erzeugte unsichtbare latente Lichtbild auf eine andere photographische Platte durch bloßen Kontakt zu übertragen;[2]) dagegen kann man eine tatsächliche Übertragung eines deutlich auskopierten photographischen Bildes auf eine andere reaktionsfähige Fläche unter gewissen Umständen vornehmen.

Eine derartige ganz simple, durch Kontakt übertragene Reaktion kann man beobachten, wenn man z. B. kräftige Kopien auf mit Bichromat, Ferri- oder Uranylsalzen imprägnierten Papieren erzeugt und dann auf eine zweite Fläche (mit Zuhilfenahme von Feuchtigkeit oder geeigneter Bäder) preßt, welche die photochemischen Reaktionsprodukte im innigen Kontakt aufnimmt und sekundäre Reaktionen eingeht. So macht z. B. das belichtete Bichromatpapier beim Anpressen an gelatiniertes Papier an den Bildstellen die Gelatine unlöslich, weil das im Licht entstandene Chromoxydsalz zufolge inniger Berührung in die Gelatine eindringt und diese gerbt (Mariot, ferner Manly, welcher darauf das Prinzip der Ozotypie gründete).

Vielleicht könnte man auch den Übertragungsprozeß beim Pigmentverfahren hier erwähnen, obschon dies in ein anderes Kapitel gehört (s. Bd. IV).

Schon Nièpce de St. Victor hatte 1859 gefunden,[3]) daß ein mit Druckerschwärze bedrucktes Papier beim Anpressen im Finstern auf Silbernitrat-Ammoniak-Papier nach mehreren Tagen sich abbildet und zwar auch von der Außenseite des bedruckten Papieres.

Malone zeigte, daß ein mit Silbernitrat getränktes Papier schon durch das $^1/_2$stündige Darauflegen von bedrucktem Papier ohne jede Lichtwirkung die Eigenschaft erhält, durch Gallussäure ein Bild zu

1) Physik. Zeitschr. 1905. Bd. 6, S. 1.

2) Die ersten Versuche in dieser Richtung machte Moser (Poggend. Annal. d. Physik. 1843) bei Daguerreotypplatten, jedoch ohne jemals die Übertragung des latenten Lichtbildes zu beobachten. — Testelin hatte geglaubt, daß sich das latente Bild auf nasse Jodsilberkollodiumschichten übertragen lasse (Essai de théorie sur la formation des images. 1860. S. 79); jedoch ist diese Angabe unrichtig, indem das latente Bild weder von Jodsilberkollodium noch von Bromsilbergelatine sich übertragen läßt (vergl. Phot. Mitt. 1881. Bd. 18, S. 40).

3) Phot. Journ. London 1859; Horns Phot. Journ. 1860. Bd. 13, S. 25.

entwickeln. Dieses entsteht als schwaches Positiv; nach dem Trocknen erscheint aber das Bild in der Durchsicht undeutlich negativ.[1])

Legt man zwischen Trockenplatten (speziell Bromsilbergelatineplatten) weißes Papier (z. B. an den Rändern beim Verpacken), so zeigt sich dort beim Entwickeln eine geringe Schwärzung, gerade so, als ob schwaches Licht gewirkt hätte. Hier handelt es sich aber um den sog. „Russell-Effekt", bei dem Spuren von Ausdünstungen, nach der Ansicht Russells insbesondere Wasserstoffsuperoxyd, ähnlich wie photographische Wirkungen die photographische Bromsilberplatte beeinflussen (s. oben).

Behandelt man ein Bromsilbergelatine-Papierbild (nach dem Entwickeln und Fixieren) mit frischer zweiprozentiger roter Blutlaugensalzlösung bis zur Bleichung, wäscht und badet dann in einer mit ein wenig Salzsäure angesäuerten achtprozentigen Uranylnitratlösung, so entsteht die bekannte rote Färbung von Ferrocyanuran; es wird gewaschen, in eine Lösung von 2 Teilen Natriumsulfit, 5 Teilen Fixiernatron und 100 ccm Wasser gebracht, gewaschen und getrocknet. Preßt man derartige, in Uranbädern getonte Bilder während mehrerer Tage mit Bromsilbergelatineplatten bei Lichtausschluß zusammen, so entsteht ein entwicklungsfähiges Bild (Niewenglowski);[2]) ob hier radioaktive Substanzen eine Rolle spielen, ist nicht sichergestellt.

36. Spontane Wirkung von Metallen, Harzen und anderen Körpern auf photographische Schichten bei Vermeidung eines direkten Kontaktes. — Russell-Effekt.

Eine von Oxydschicht befreite Zinkplatte oder Aluminiumplatte gibt auf größere Distanz Dämpfe (Evaporationen) ab, welche Bromsilbergelatine affizieren, so daß sie sich im Entwickler schwärzt (Colson 1896).[3])

Diesen eigentümlichen Effekt, welcher analog einer schwachen Lichtwirkung zu sein scheint, aber auch bei völligem Ausschluß von Licht auftritt, studierte zuerst W. J. Russell sorgfältig, weshalb man ihn auch als „Russell-Effekt" bezeichnet.

W. J. Russell führte aus, daß unzählige Gegenstände (metallischer oder nichtmetallischer Natur) „Strahlen" (richtiger „Dämpfe") aussenden, welche auf Bromsilberplatten wirken. So z. B. haben diese Wirkung Zinn, Cadmium, Blei, amalgamiertes Zink, viele Metalle (ausgenommen Gold, Platin und Eisen), organische Stoffe, wie Stroh, Druckerschwärze, Holz, besonders Fichtenholz und Holzstoffpapiere.

---

1) Fortschr. d. Physik. 1852. S. 341.

2) Revue des Sciences photographiques. 1904.

3) Eders Jahrb. f. Phot. 1898. S. 407. — Später publizierte Max Maier (1898) über die Wirkung des Zinkes auf photographische Bromsilberschichten u. a. (vergl. Jahrb. f. Phot. 1905. S. 365).

[redacted]

Bringt man das Holz von Coniferen mit der photographischen Platte in Berührung oder in ganz geringe Entfernung von derselben, so bilden sich die Jahresringe beim nachfolgenden Entwickeln ab. Ähnlich wirksam ist das Holz der Eiche, Buche, Platane und der eßbaren Kastanie, verhältnismäßig wenig aktiv das Holz der Esche, Ulme, Roßkastanie. Verschiedene Harze (Burgunderpech, Mastix) sind sehr aktiv,[1] Asphalt und Drachenblut weniger, die eigentlichen Gummiarten (Gummiarabikum) gar nicht. Bemerkenswert ist der Umstand, daß die Aktivität des Holzes auf die photographische Platte bedeutend gesteigert wird, wenn man dasselbe starkem Lichte aussetzt (s. u.). Diese Wirkung dringt durch Guttapercha, Kollodium, Celluloid und gewisse Papiersorten, während andere Papiere, Glas, Glimmer, Mineralien usw. sie aufhält. Russell kann diese Erscheinungen nicht völlig erklären, meint aber, es sei entstandenes Wasserstoffsuperoxyd im Spiele.[2]

Die Ausdünstungen von Harzen, welche photographische Bromsilberplatten affizieren, repräsentieren keine neuen Strahlen,[3] sondern sind auf ätherische Öle und diesen Körpern anhaftende flüchtige Körper (bes. Wasserstoffsuperoxyd) zurückzuführen.

Man könnte die Wirkung der Metalle auf photographische Platten auch als Radioaktivität auffassen, jedoch ist diese Annahme höchst unwahrscheinlich, weil die elektrischen Begleiterscheinungen bei dem aktiven Zink usw. fehlen (Schaum).[4] H. Streintz nahm an, daß von dem Metall infolge seines elektrolytischen Lösungsdruckes Ionen in die Umgebung gesandt werden, welche auf das Bromsilber ionisierend wirken.[5] Am wahrscheinlichsten ist jedoch die chemische Theorie (Wasserstoffsuperoxydwirkung) oder die Verdampfungstheorie, nach welcher unendlich kleine Mengen von Metall verdampfen und das Bromsilber affizieren, wie zuerst Colson (a. a. O.) und dann Schaum[6] annahmen.

---

1) Viele Harze geben beim direkten Kontakt mit Bromsilbergelatineplatten eine Art photographische Wirkung beim nachherigen Entwickeln der Platten. Dies ist wahrscheinlich auf Spuren von Wasserstoffsuperoxyd (H_2O_2) zurückzuführen, weil Harze an ihrer Oberfläche in feuchter Luft leicht H_2O_2 bilden [Kufferath und Merckens (Chem. Zentralbl. 1904. II, S. 631) und Stöckert (Chem. Zentralbl. 1904. II, S. 1447)].

2) Eders Jahrb. f. Phot. 1898. S. 246; 1899. S. 9 und 500; 1905. S. 368.

3) Vergl. die Annahme Stöckerts und die Entgegnung von Merckens und Kufferath (Eders Jahrb. f. Phot. 1905. S. 367).

4) Zeitschr. f. wissensch. Phot. 1905. S. 428.

5) Physik. Zeitschr. 1904. Bd. 5, S. 736.

6) Zeitschr. f. wissensch. Phot. 1905. S. 427.

Nähere Angaben über „Metallstrahlung" s. Merckens, Blaas und Czermak,[1]) Streintz und Strohschneider[2]) u. a.

Über die spontane Wirkung von Metallen auf Bromsilbergelatineplatten bei Vermeidung eines direkten Kontaktes stellten neuerdings G. W. A. Kahlbaum und Steffens Versuche an.[3]) Sie fanden, daß Zink, Eisen, Nickel, Kupfer, Blei, wenn man sie im Dunkeln, unter Vermeidung jedes direkten Kontaktes über Bromsilbergelatineplatten legt, eine deutliche Schwärzung im Entwickler geben. Diese Fähigkeit gewisser Metalle[4]) nennen sie „Aktinautographie" oder „Strahlenselbstschreibung", welche von der Photechie verschieden ist. Die Wirkung erstreckt sich hauptsächlich nach unten und soll die Folge einer den Gesetzen der Schwere folgenden Emanation sein. Mitunter erscheinen diese Wirkungen der Emanationen als negative, mitunter aus unerklärlichen Gründen als positive Bilder.

Kahlbaum und Steffens sprechen diese Vermutung mit aller Vorsicht aus, denn es widerstrebt unseren bisherigen Erfahrungen, annehmen zu müssen, daß von einem mit Blei, Zink oder Kupfer gedeckten Dache beständig ein feiner Regen einer schweren Emanation niederrieseln würde. Trotzdem sprechen ihre Experimente dafür, daß diese Emanationen der Metalle, welche auf die photographische Platte in der beschriebenen Weise wirken, tatsächlich materielle Teilchen seien, welche dem Einflusse der Gravitation unterliegen.

Auch Lunn stellte Versuche über Aktinoautographie an und stimmt mit Kahlbaums Ansicht überein,[5]) daß die von den Metallen ausgesandten „Strahlen" der Schwerkraft unterworfen sind.

38. Wirkung belichteter Körper auf sensible Stoffe nach dem Aufhören der Lichtwirkung — Photechie.

Es ist allgemein bekannt, daß gewisse Körper beim Belichten phosphoreszieren (luminiszieren) und dann stundenlang, ja sogar tagelang mehr oder weniger schwach leuchten. Diese Phosphoreszenz- oder Luminiszenzerscheinungen können also eine photographische Wirkung äußern, wenn auch die phosphoreszierende Substanz längere Zeit im Dunklen gelegen hat.

---

1) Phot. Korresp. 1905. S. 305; Jahrb. f. Phot. 1905. S. 365.
2) Eders Jahrb. f. Phot. 1905. S. 365.
3) Physik. Zeitschr. 1904. Bd. 5. S. 363.
4) Zinn, Silber und Gold zeigen diese Fähigkeit nicht.
5) Eders Jahrb. f. Phot. 1905. S. 367.

[redacted]

Es gibt jedoch noch andere Erscheinungen ähnlicher Art, welche dagegen nach dem bisherigen Stand unserer Kenntnisse weder durch Phosphoreszenz erklärt werden können, noch unter die Kategorie der Radium- oder Becquerelstrahlen fallen; vielleicht hängen sie mit sekundärer Bildung von Ozon, resp. Wasserstoffsuperoxyd zusammen, jedoch ist dies nicht sicher.

Manche Stoffe, wie Papier, Holz, Stroh usw., werden nach dem Belichten derartig geändert, daß sie auf photographische Platten (z. B. Bromsilbergelatine mit Entwicklung) in hervorragendem Maße einwirken. H. Blaas und B. Czermak nannten solche Stoffe „photechische Stoffe“ (von φῶς Licht und ἔχειν halten), also „Lichthalter“. Diese Eigenschaft soll an die Okklusion von Ozon, das sich unter gewissen Umständen im Lichte bildet, gebunden sein (Blaas und Czermak), respektive von Wasserstoffsuperoxyd (Russell), welches auf Bromsilber kräftig wirkt (s. S. 131).

Diese neueren Beobachtungen stehen in einem gewissen, bisher meistens übersehenen Zusammenhange mit älteren vor mehr als 40 Jahren von Niépce de St. Victor gemachten Angaben, welche man damals als „Niépces neue Lichtwirkungen“ bezeichnete.

Niépce fand, daß gewisse rauhe unorganische Körper, wie die frische Bruchseite eines Porzellantellers, eine matt geschliffene Stahlplatte, mattes Glas, durch 2- bis 3stündiges Belichten in der Sonne die Eigenschaft erhalten, durch bloße Berührung (nach 24 Stunden) Chlorsilberpapier im Finstern zu schwärzen. Es scheint das violette Licht hierin eine geringere Wirkung als weißes zu haben.[2]

Niépce fand weiter, daß eine oxydierte (angelaufene?) Eisenplatte im Schatten Silbersalze nicht reduziert, wohl aber, wenn sie belichtet war.

Eine Röhre von Weißblech, welche mit Karton ausgelegt wurde, der mit Weinsäure imprägniert war und bis zu dem Punkte belichtet wurde, wo Silbernitrat stark reduziert wird, vermag nach 48 Stunden eine in der Mitte eingeschlossene schwache Stärkelösung derartig zu verändern, daß sie die Fehlingsche Kupferlösung schwach reduziert; unbelichtete Stärkelösung hat keine Wirkung auf diese Lösung.

Niépce schließt aus diesen Versuchen, daß diese andauernde Kraft, welche alle porösen Körper durch die Belichtung erhalten, nicht Phosphoreszenz sein kann, da diese nach Becquerels Versuchen nicht so lange andauern würde; es sei daher viel wahrscheinlicher, daß es eine unseren Augen unsichtbare Ausstrahlung ist, wie Foucault glaubt, eine Ausstrahlung, welche Glas nicht durchdringt. Mit Elektrizität steht die Erscheinung nicht in Verbindung.

Niépce exponierte ferner einen weißen Karton in der Kamera durch 3 Stunden in der Sonne, deckte dann im Finstern ein sensibles Papier darauf und erhielt nach 24 Stunden einen ziemlich deutlichen Abdruck.

---

1) Physik. Zeitschr. 1904. Bd. 5, S. 363; Eders Jahrb. f. Phot. 1905. S. 41.

2) Arnaudon wiederholte diese Versuche in verschiedenen Gasen mit demselben Erfolge.

Ein befeuchteter und den Sonnenstrahlen ausgesetzter Kupferstich reproduziert sich nach Niépce sehr schön auf sensibilisiertem Papier. Dasselbe fand Busk;[1]) er brachte den schwachen Eindruck durch Übergießen mit Pyrogallus und Silbernitrat zum kräftigen Erscheinen; auch Aussetzen ans Licht entwickelte den kaum sichtbaren Eindruck. Wird der Kupferstich jedoch einige Minuten mit Wasser bedeckt, so reproduziert er sich nicht.

Niépces Beobachtung, daß das Licht einem insolierten Körper eine bleibende Aktivität erteilt, wurde mehrfach angegriffen.[2]) Er widerlegte die Entgegnungen durch folgenden Versuch.

Er steckte in eine Röhre von Weißblech, die in Eis gekühlt war, ein insoliertes mit Weinsäure[3]) getränktes Papier. Die Röhre blieb 24 Stunden mit Eis umgeben, während ihre Öffnung mit einem getrockneten Silbernitratpapier bedeckt war. Als Matrize diente ein zwischen der Öffnung und dem empfindlichen Papier eingeschaltetes dünnes mit Buchstaben bedecktes Papier. Das Silbernitratpapier ließ mit Gallussäure ein Bild entwickeln. Daraus schloß Niépce, daß hier das Licht wirklich und unabhängig von einer Wärmestrahlung eine Wirkung ausgeübt hat.

Eine Hauptursache mag häufig in der Entwicklung von reduzierenden Gasen liegen.

Diese merkwürdige Eigenschaft des Lichtes tritt bei manchen photographischen Prozessen durch sonderbare Phänomene zutage, wovon hier einige beschrieben werden sollen.

Als Malville-Raven in einem Kopierrahmen ein Negativ auf Salzpapier kopierte und dann das Negativ wechselte, um sofort ein anderes zu kopieren, erschien an der Rückseite des neuerdings eingelegten Salzpapieres ein schwacher Abdruck des gerade vorher entfernten Negativs, während die empfindliche Seite natürlich ein Bild des unmittelbar aufgelegten Negativs aufnahm. In manchen Fällen, wo zwei oder drei Negative nacheinander gewechselt worden waren, sah man an der Rückseite des empfindlichen Papieres deutliche Spuren der Zeichnung eines jeden derselben. In dem Rahmen trennte ein dünner trockener Karton das empfindliche Papier von der Rückwand.[5])

Ein frisch kopiertes Albuminbild, im Finstern auf ein frisch gesilbertes Albuminpapier gelegt, verursacht auf letzterem das Entstehen eines schwachen Abdruckes (Marowsky).[6])

H. W. Vogel erklärt diese Erscheinung dadurch, daß sich beim Kopieren beträchtliche Mengen eines reduzierenden Gases (?) entwickeln sollen, welches die Reduktion von Silbernitrat verursache.

---

1) Brit. Journ. Bd. 7, S. 98. — Kreutzer (Zeitschr. f. Photogr. 1860. Bd. 2, S. 229).

2) Leitet man über Papier im Finstern ozonisierten Sauerstoff, so erhält es ganz dieselben Eigenschaften, wie sie Niépce bei seinem belichteten Papier beschreibt. Man muß also schließen, daß die Erscheinung rein chemischer Natur ist (Thenard; Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1860. Bd. 2, S. 357).

3) Papier, welches mit Weinsäure und Urannitrat getränkt ist, zeigt die hier beschriebenen Eigenschaften besser, als nicht getränktes.

4) Fortschr. d. Physik. 1852. S. 341.

5) London. Phot. Society. Bd. 6, S. 233. — Kreutzer (Zeitschr. f. Phot. 1860. Bd. 1, S. 191).

6) Phot. Mitt. 1878. Bd. 15, S. 108.

[redacted]

J. **Blaas** stellte Versuche über photographische Wirkungen im Dunkeln an.[1]) Er hatte gelegentlich einer Untersuchung über das Verhalten belichteter Uransalze folgende Erscheinung beobachtet: Weißes Papier, auf das mittels einer Uransalzlösung einige Worte geschrieben waren, wurde kurze Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt und, im Dunkeln mit einer Bromsilberplatte bedeckt, einen Tag auf diese einwirken gelassen. Bei der Entwicklung entstand dann anstatt des erwarteten verkehrten Positives ein Negativ. Hierdurch angeregt, hat **Blaas** weitere Versuche ausgeführt, die zu folgenden Ergebnissen geführt haben:

1. Weißes, schwarz oder rot bedrucktes Papier wird einige Minuten dem Sonnenlichte ausgesetzt, dann möglichst bald auf die besonnte Seite in der Dunkelkammer eine Trockenplatte gelegt und einige Stunden bis einen Tag liegen gelassen. Man entwickelt mit einem der üblichen Entwickler und erhält ein Negativ des Druckes, das je nach der Beschaffenheit des Papieres mehr oder minder kräftig ist. Lag das

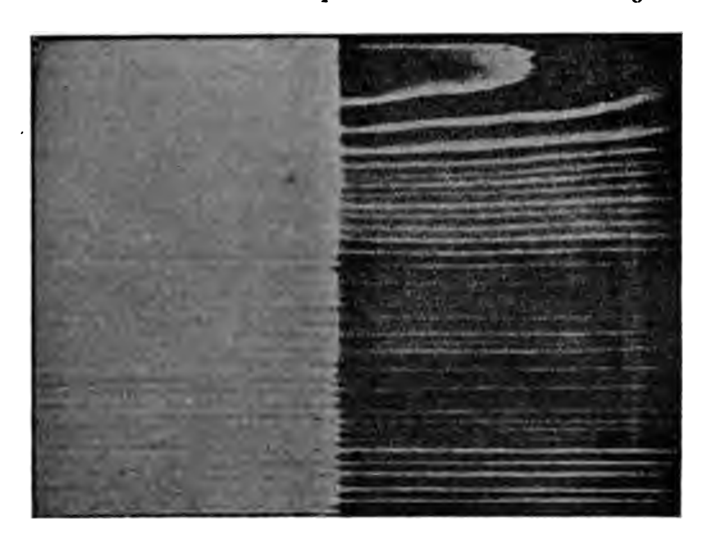


Fig. 33. Photographische Wirkung eines zur Hälfte an die Sonne gelegten Holzes nach dem Anpressen im Dunkeln auf eine Bromsilberplatte.

Papier vorher längere Zeit im Dunkeln und wurden während der Besonnung einzelne Stellen mit schwarzem Papier bedeckt, so zeigen sich diese Stellen nicht wirksam. Daher ist allein die Belichtung und nicht etwa eine chemische Einwirkung des Papieres auf die Platte die Ursache für die Schwärzung der letzteren. — Auch Schriften mit anderen Stoffen (Tinte, farblose Salze) verhindern die photographische Aktion und liefern daher Negative.

2. Versuche, bei denen das Sonnenlicht durch farbige Gläser filtriert war, zeigten, daß rotes bis blaues Licht nicht, violettes Licht am besten einwirkt.

3. Nicht alles weiß scheinende Papier wirkt gleich energisch, Papier mit einem Stich ins Gelbliche oder Rötliche nur schwach oder gar nicht.

4. In der Masse blau gefärbtes Papier wirkt sehr energisch, doch nicht alles blau aussehende gleich; anderes gefärbtes Papier nur schwach oder gar nicht.

---

1) Naturwissensch. Wochenschr. 1903—1904. Nr. 13 und 20; Deutsche Photographenzeitung. 1904. S. 326.

5. Holzstoffreiches Papier, selbst gelblich gefärbtes, zeichnet sich durch eine sehr starke Wirkung aus.

6. Einwirkung eines kräftigen Spektrums auf weißes, längere Zeit im Dunkeln gelegenes Papier zeigt, daß die photographische Aktivität nur durch die violetten und ultravioletten Strahlen bewirkt wird.

P. Czermak, welcher diese Versuche später gemeinsam mit Blaas fortsetzte, fand, daß besonntes braunes Packpapier, Stroh, Schellack, Holz, Baumwolle, Seide, Schmetterlingsflügel usw. photographisch aktiv werden und zwar insbesondere unter dem Einfluß des blauvioletten Lichtes. Die Wirkung dieser Substanzen auf Bromsilbergelatine hat den Charakter einer Strahlung; sie durchdringt blaue Gelatinefolien, nicht aber gelbe.[1])

J. B. Russell[2]) beobachtete, daß die Wirkung des Holzes auf die photographische Platte bedeutend gesteigert wird, wenn man dasselbe starkem Lichte aussetzt. Wenn z. B. ein zur Hälfte mit schwarzem Papier oder Stanniol bedecktes Holzstück 5 bis 10 Minuten kräftigem Sonnenlichte ausgesetzt und dann mit einer Trockenplatte zusammengelegt wird, so entsteht beim Entwickeln der Platte unter der belichteten Stelle ein dunkles Bild, während die unbelichtete Holzfläche ein ganz schwaches Bild zeigt (s. Fig. 33). Selbst verhältnismäßig wenig aktive Hölzer, wie Ulme und Efeu, geben nach kurzem Besonnen deutliche Bilder der Jahresringe. Die Verstärkung der Aktivität durch Lichtwirkung tritt bei allen Holzarten ein, sie verschwindet nur sehr langsam und es dauert viele Tage, bis das Holz seinen früheren Zustand wieder annimmt. Nach Russell werden Mehl, Zucker, Porzellan und Metall durch Sonnenlicht nicht aktiv, sondern stets nur harzhaltige Körper. Russell vermutet, daß sich Wasserstoffsuperoxyd in den harzigen Teilen bildet.

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1905. S. 41.
2) Brit. Journ. of Phot. 1904. S. 726; Phot. Rundschau. 1904. S. 274.

[redacted]

FÜNFUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

PHOTOCHEMISCHE VERÄNDERUNGEN VON KOHLENSTOFFVERBINDUNGEN (ORGANISCHE VERBINDUNGEN).

Der Kohlenstoff ist im elementaren Zustande in allen seinen Modifikationen lichtbeständig, wobei wir insbesondere Ruß und Graphit erwähnen. Die Verbindungen des Kohlenstoffs (organische Verbindungen) erfahren im Lichte eine analoge Veränderung, wie diejenigen aller anderen Elemente (s. S. 20).. So z. B. verhält sich das Gemisch von Kohlenoxyd gegen Chlor ($CO + Cl$) ganz analog dem Chlorknallgas ($H + Cl$) (vergl. S. 35 und 68). Aber auch viele Kohlenwasserstoffe und andere organische Verbindungen vereinigen sich im Lichte nicht nur viel schneller mit Chlor, Brom und Jod, sowie mit Sauerstoff, als im Finstern, sondern es resultieren nicht selten im Lichte andere chemische Prozesse, als im Finstern. (Der chemische Reaktionsmechanismus ist sehr oft ein anderer im Lichte als im Dunkeln.)

Die komplizierteren organischen Verbindungen erleiden mannigfache Lichtreaktionen, deren Verlauf erst in neuerer Zeit bekannt wurde.

Oft bewirkt das Licht auch bei organischen Verbindungen die Entstehung polymerer Verbindungen („Photopolymerisation" s. S. 21, 94 und 110), oder es verwandelt sie in isomere Verbindungen oder veranlaßt die Entstehung von Kondensationsprodukten, von Substitutionsprodukten, von intermolekularen Umlagerungen usw.

Die organischen Farbstoffe sind fast alle mehr oder weniger lichtempfindlich; manche werden durch photochemische Oxydation rasch zerstört (Ausbleichen der Farbstoffe im Lichte), dagegen werden aus den farblosen Leukobasen gewisser Farbstoffe durch photochemische Oxydation lebhaft gefärbte Farbstoffe gebildet, welche ihrerseits ziemlich lichtbeständig sind,[1]) aber dennoch allmählich bei lange fort-

---

1) Vergl. die Bildung von Purpur aus dem Safte der Purpurschnecke dieses „Handbuch". 1904. Bd. 1, S. 6, 45, 55.

gesetzter Lichtwirkung weiter zersetzt werden, so daß der Farbstoff am Lichte durch Zerfall in einfachere Molekülkomplexe (meistens unter fortschreitender Oxydation) wieder langsam zerstört wird.

Über den Aufbau der ganzen organischen Pflanzenwelt durch den Assimilierungsprozeß der Kohlensäure zufolge Lichtwirkung auf die Pflanzen wurde bereits auf S. 55 gesprochen.

Stereochemische Umwandlungen und Photopolymerisationen.

Als charakteristische Erscheinung der Lichtwirkung ist die Entstehung polymerer (vergl. S. 20) Verbindungen durch Lichtwirkung, die sogenannte Photopolymerisation[1]) zu erwähnen, sowie die Entstehung stereoisomerer Verbindungen;[2]) photochemische Reaktionen dieser Art verlaufen zumeist exothermisch und können als Umlagerung der Atome im Molekül aufgefaßt werden. Sie treten besonders oft bei organischen Verbindungen auf (vergl. S. 20).

Stereochemische Umwandlungen sind beispielsweise folgende Vorgänge:

Allozimtsäure[3]) (Schmelzp. 68°) geht in Zimtsäure (Schmelzp. 133°) über unter Abgabe von 35,4 Kalorien.

Allofurfurakrylsäure[4]) (Schmelzp. 103°) geht in Furfurakrylsäure (Schmelzp. 141°) über unter Abgabe von 4,3 Kal.

Allozinnamylidenessigsäure[4]) (Schmelzp. 138°) geht über in eine Säure vom Schmelzp. 165°.

Maleïnsäure[5]) (Schmelzp. 130°) geht in Fumarsäure über (bei 200° sublimierend) unter Abgabe von 70,2 Kal.[6])

Angelikasäure[5]) (Schmelzp. 45°, Siedep. 185°) geht in Tiglinsäure über (Schmelzp. 64°, Siedep. 198°) unter Abgabe von 84,3 Kal.

Hieraus können folgende Regelmäßigkeiten abgeleitet werden:

a) Die Umwandlung im Lichte ist stets ein Übergang aus einer maleïnoiden in die entsprechende fumaroïde Form, indem die zwei

1) Roloff (Zeitschr. f. physik. Chemie. 1898. Bd. 26, S. 337).

2) Die Stereoisomerie erklärt die Isomerie von organischen Verbindungen mit Hilfe von Formeln, welche die räumliche Lagerung der Atome darstellen.

3) Liebermann (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1896. Bd. 28, S. 1443).

4) Roloff (Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 26, S. 337).

5) Liebermann (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1896. Bd. 28, S. 1443).

6) Wislicenus, 1895. — R. Magini untersuchte die Absorption ultravioletter Strahlen und die stereochemischen Isomeren. Er fand, daß z. B. solche Isomere wie Maleïnsäure und Fumarsäure eine deutlich verschiedene Absorption zeigen. Die Konfiguration des Moleküls hat keinen entscheidenden Einfluß auf die Lichtabsorption, und die Absorption selbst ist keine additive Eigentümlichkeit („Physik. Zeitschr." 1904. Bd. 5, S. 69).

durch eine Doppelbindung verknüpften Hälften der Moleküle sich gegeneinander um 180° drehen.

b) Die ursprüngliche Form ist — soweit Messungen darüber vorliegen — stets die leichter lösliche, niedriger schmelzende und siedende. Der Übergang geschieht unter Freiwerden von Wärme; man darf also mit einiger Berechtigung von der Bildung stabilerer Formen reden.

Photopolymerisationen sind:

Das wasserfreie Chloral verwandelt sich im Sonnenlichte in ein festes Polymeres, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit sehr von der Intensität des Lichtes abhängt (Lemoine).[1]

Ungesättigte organische Verbindungen haben die Neigung, durch Lichtwirkung in ihre Polymeren überzugehen.[2]

Anthracen (vergl. S. 19, 28 und 68) gelöst in Benzol geht im Lichte in Paraanthracen oder Dianthracen über (Fritsche,[3]) Orndorf und Cameron)[1]) nach dem Schema:

$$2\, C_{14}H_{10} \rightarrow C_{28}H_{20},$$

während beim Schmelzen (240° C.), sowie in hochsiedenden Lösungsmitteln (Anilin 182° C.) die Rückbildung des Anthracens erfolgt. R. Luther und Fr. Weigert[4]) studierten diesen photochemischen Polymerisationsprozeß des Anthracens höchst sorgfältig als typische umkehrbare Reaktion im homogenen System. Besonders lichtempfindlich sind siedende Lösungen von Anthracen in Phenetol (Siedep. 168° C.), oder Anisol (Siedep. 152°) oder Xylol; beim Bestrahlen mit elektrischem Licht trüben sich die Lösungen unter Ausscheidung von Dianthracen; jedoch wird die Lichtempfindlichkeit vom Lösungsmittel beeinflußt; im Dunkeln geht dasselbe in mehreren Stunden in Anthracen zurück. Übrigens trüben sich auch feste Anthracenblättchen oder -dampf im Lichte. — Beim Belichten der siedenden Anthracenlösung wird der Gleichgewichtszustand nach 6—7 Stunden erreicht. Die Gleichgewichtskonzentration des Dianthracens ist nahezu unabhängig von der beim Gleichgewicht vorhandenen Anthracenkonzentration; sie ist schon bei einer 1 mm dicken Flüssigkeitsschicht des Reaktionsgemisches

---

1) Phot. Mitt. Bd. 18, S. 244; Compt. rend. Bd. 93.

2) Vergl. Liebermann (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877. S. 2177; 1885. S. 3193; 1895. S. 1443). — Ciamician und Silber (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1902. S. 4198).

3) Journ. f. prakt. Chemie. 1866. Bd. 101, S. 337 und 1869. Bd. 106, S. 274.

4) Vergl. die Literatur in Luthers und Weigerts Arbeit (Sitzungsber. d. Königl. preuß. Akad. d. Wiss. 1904. Bd. 25, S. 828); zweite Abhandlung: Zeitschr. f. physik. Chemie. 1905. Bd. 53, S. 385. — Im Auszuge mitgeteilt von Weigert (Eders Jahrb. f. Phot. 1905. S. 78).

unabhängig von der durchstrahlten Schichtendicke, da alles wirksame Licht schon in der vordersten Schicht absorbiert wird. Über alle anderen physikalisch-chemisch wichtigen Befunde vergl. S. 19, 27 und 68.

Die Ausführung der Versuche Luthers und Weigerts war eine derartige, daß die zu untersuchende Lösung von Anthracen in Phenetol oder Anisol usw. in der Siedehitze in zylindrischen Glasgefäßen in bestimmten Entfernungen von einer möglichst konstant brennenden Bogenlampe bestrahlt wurde. Die bestrahlte Oberfläche konnte durch verschiebbare Blenden variiert werden. Der endgültige Zustand wurde durch eine quantitative Bestimmung des Dianthracen ermittelt. Die Untersuchung der Gleichgewichtskonzentrationen des Dianthracen (C_D) führte zur Aufstellung folgender Beziehung:

$$C_D = \frac{K \cdot \text{Bestrahlte Oberfläche}}{(\text{Vol. der Lösung}) \cdot (\text{Entfernung von der Lampe})^2} = \frac{K\omega}{\text{Vol.}\, d^2}.$$

K ist als eine auf Einheitswerte von ω, Vol. und d reduzierte Gleichgewichtskonzentration zu betrachten und ist bei konstanter Lichtquelle, Temperatur und Lösungsmittel eine konstante Größe.

$$K = \frac{C_D \cdot d^2 \cdot \text{Vol.}}{\omega}$$

K ändert sich mit der Helligkeit der Lichtquelle, und zwar ist es derselben proportional. K wird kleiner mit steigender Temperatur, und zwar fällt es zwischen 154,6 Grad und 167,3 Grad von 13,8 auf 3,2.[1])

K ist veränderlich mit der Natur des Lösungsmittels. Die Veränderung scheint hauptsächlich mit den verschiedenen Absorptionsverhältnissen der Flüssigkeiten in Beziehung zu stehen.

Die Konzentration des verschwindenden Körpers (hier des Anthracens), welche nach dem Massenwirkungsgesetz die Gleichgewichtskonzentration des entstehenden Körpers bei gewöhnlichen chemischen Reaktionen stark beeinflußt, hat bei der betrachteten photochemischen Reaktion fast gar keinen Einfluß auf den Wert von C_D und K. Diese Unabhängigkeit ist jedoch nur bei konzentrierteren Lösungen eine vollkommene, bei verdünnteren verschiebt C_A (Anthracenkonzentration beim Gleichgewicht) die Werte von C_D und K nach bis jetzt noch unbekannten Verhältnissen.

Die Umwandlung des Anthracens wird durch ein Gesetz, ähnlich dem Faradayschen, beherrscht. (Vergl. S. 68.)

Vollkommen analoge Resultate wie beim Gleichgewicht wurden bei der Untersuchung des Gesamtreaktionsverlaufes:

2 Anthracen ⟶ Dianthracen

beobachtet. Die Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$ setzt sich in jedem Augenblick aus der Geschwindigkeit der Dianthracenbildung ($V_{(A \to D)}$) und der Rückbildung des Anthracens ($V_{(D \to A)}$ zusammen, und wenn x die zur Zeit t vorhandene Menge Dianthracen bedeutet, dann ist

$$\frac{dx}{dt} = V_{(A \to D)} - V_{(D \to A)}. \qquad (1)$$

Aus dem Vergleich der Versuchsergebnisse mit einer aus einer Reihe experimenteller Tatsachen abgeleiteten theoretischen Formel ging hervor, daß diese die beobachtete Erscheinung gut ausdrückte.

1) Unter den gleichen Bedingungen der Lichtstärke, des Lösungsmittels usw.

Danach ist $V_{(A \longrightarrow D)}$ eine Konstante, die lediglich von der Lichtintensität, dem Lösungsmittel und in geringem Grade von der Temperatur abhängt. Der Anthracengehalt beeinflußt sie von gewissen Konzentrationen an nicht mehr (analog wie beim Gleichgewicht). $V_{(D \longrightarrow A)}$ folgt den Gesetzen für monomolekulare Reaktionen, und zwar wandelt sich Dianthracen in Anthracen im Lichte mit derselben Geschwindigkeit um, wie im Dunkeln. Die Bestrahlung hat demnach auf diese Komponente der Gleichung (1) keinen Einfluß. Sie nimmt daher die Form an:

$$\frac{dx}{dt} = K_L - k'x. \qquad (2)$$

K_L bedeutet die von der Bestrahlung abhängige Konstante und k' die Geschwindigkeitskonstante für die Gegenreaktion, die den gleichen Zahlenwert hat, wie im Dunkeln.

Wenn die Gleichung (2) $\frac{dx}{dt} = 0$ wird, d. h. wenn der Gleichgewichtszustand eingetreten ist, wird

$$x_{(Gl)} = C_D = \frac{K_L}{k'}. \qquad (3)$$

Man ersieht hieraus direkt die Proportionalität von C_D und K_L, da bei konstanter Temperatur k' eine Konstante ist. Andrerseits erklärt sich aus Gleichung (3) das verschiedene Verhalten von C_D und K_L bezüglich der Temperatur. Mit dem Temperaturkoeffizienten wollen wir das Verhältnis der verschiedenen Größen bei zwei um 10 Grad verschiedene Temperaturen bezeichnen. Derselbe ist für $K_L = 1{,}1$, für $k' = 2{,}8$; es berechnet sich hieraus für C_D der Wert 0,4. Gefunden wurde von Luther und Weigert 0,34[1])

Auch das dem Anthracen analog konstituierte Akridin, Anthranol und β-Methylanthracen geht ähnliche Lichtreaktionen ein (Orndorff, Bliß und Megrew).[2])

Im Lichte geht Stilben in eine polymere Verbindung ($2 C_{14}H_{12} = C_{28}H_{24}$) über; ähnlich verhält sich Cumarin.[3])

Styrol (C_8H_8 oder $C_6H_5 - CH = CH_2$) geht sowohl unter dem Einfluß der Wärme, als auch des Lichtes in ein festes Produkt, das Metastyrol (C_8H_8) über, welches ein Polymeres ist (Lemoine,[4]) Blyth und Hofman).[5]) R. E. Liesegang macht darauf aufmerksam, daß in der Kumargruppe, in welche das Styrol gehört, überhaupt viele Photopolymerisationen vorkommen, z. B. bei der Zimtsäure, Ätherorthokumarsäure, Allozimtsäure (Liebermann), zimtsaurem Baryt (Herzog). Auch Acetylen zeigt Kondensierung (Lemoine), ebenso Acetylennaphthalin und Diacetylen, Chlorjodacetylen und Bromacetylen (Plimpton), Dijodacetylen (Biltz). (Vergl. S. 330 und 335.)

---

1) Diese Zahlenwerte besagen, daß der betrachtete Wert fast unabhängig von der Temperatur ist, wenn der Koeffizient nahe bei 1 liegt; er wächst mit steigender Temperatur, wenn er größer als 1, und er sinkt, wenn er kleiner als 1 ist.

2) Literatur: Luther a. a. O.

3) Ciamician und Silber (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1902. S. 4129).

4) Compt. rend. Bd. 93, S. 514; Phot. Mitt. Bd. 39, S. 63.

5) Annal. d. Chemie. Bd. 53, S. 314.

Styrolen geht im Sonnenlichte in schwerlösliches Metastyrolen über; dieselbe Reaktion erfolgt bei 200° C., während bei 300° C. die letztere Verbindung wieder in Styrolen umgewandelt wird; dabei wirkt insbesondere blaues Licht (Lemoine).[1])

Thymochinon wird im Lichte unter Polymerisation unlöslich. H. W. Vogel löste es in Kollodium auf, überzog damit Glasplatten, belichtete unter einem Diapositiv und behandelte mit Äther; dieser löste nur den nicht belichteten Teil auf, während die belichteten Stellen als positives Bild zurückblieben.[2])

Zimtsäure geht durch Photopolymerisation in α-Truxilsäure über. Bei der Photopolymerisation hat das Lösungsmittel einen Einfluß, indem z. B. die Zimtsäure nicht in alkoholischer Lösung, wohl aber trocken oder gelöst in Paraldehyd sich zu α-Truxilsäure polymerisiert.[3])

Ein Fall wahrer photochemischer Bildung von Doppelmolekülen ist auch die Umwandlung der β-Methylkumarsäure (Schmp. 182° C.) im Lichte und Bildung einer neuen Säure von höherem Schmelzpunkte (260° C.) und doppeltem Molekulargewicht, wobei wahrscheinlich die Doppelbindung der Kohlenstoffatome aufgehoben und gegenseitige Sättigung je zweier Moleküle erfolgt (Bertram und Kürsten).[4]) Wirksam ist blaues, violettes und ultraviolettes Licht; gelbes Licht ist unwirksam.

Eine komplizierte Photopolymerisation ist durch Liebermann, sowie Riiber sichergestellt worden:

Die Cinnamylidenmalonsäure geht durch Kondensation zweier Moleküle in ein polymeres Produkt über (Liebermann), bei welchem die Doppelbindung der ersteren Säure unter Bildung eines Tetramethylenringes aufgehoben wird. Nach Riiber[5]) wird dieser Vorgang der Photopolymerisation durch folgende Formeln veranschaulicht:

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CH = C<^{CO_2H}_{CO_2H}$$

gelbe Cinnamylidenmalonsäure

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad C_6H_5 \cdot CH - CH = C<^{CO_2H}_{CO_2H} \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\; | \\ ^{CO_2H}_{CO_2H}> C = CH \cdot CH - CH \cdot C_6H_5 \end{array}$$

belichtete Cinnamylidenmalonsäure (= Diphenyltetramethylenbimethylenmalonsäure).

1) Compt. rend. Bd. 93; Phot. Mitt. Bd. 18, S. 244.
2) H. W. Vogel, Photochemie. 1890. S. 41. — Vergl. Liebermann und Flinski (Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 18, S. 3193); ferner Klinger (Liebigs Annal. d. Chemie. 1888. Bd. 249, S. 138).
3) Ciamician und Silber (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1902. S. 4128).
4) Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 159, S. 322.
5) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1895. Bd. 28, S. 1440.

[redacted]

Photen und Phosen, in Benzol gelöst, werden ohne Änderung ihrer chemischen Zusammensetzung in Paraphoten und Paraphosen verwandelt; durch Schmelzen gehen letztere wieder in den ursprünglichen Zustand über (Fritsche).[1]

Vinylbromid ($C_2H_4Br_2$) erleidet im Lichte Polymerisation.[2]

Acetylen bildet im Lichte Benzol (Thenard), es muß also eine der Kohlenstoffbindungen gespalten und zur Herstellung des Zusammenhanges mit zwei anderen Molekülen verwendet werden (s. S. 333 u. 345).

Von anderen organischen, durch das Licht polymerisierbaren Körpern seien erwähnt Rohrzucker, Alkohole, einige Öle, wie Terpentinöl, Leinöl (Roloff);[3] auch das Unlöslichwerden von Asphalt im Lichte rechnet Roloff zu den Photopolymerisationserscheinungen (jedoch ist hierbei die ausschlaggebende photochemische Reaktion beim Unlöslichwerden des belichteten Asphaltes eine Oxydationserscheinung. E.).

Phototropie. — Chemische Lichtwirkung und Chromotropie.

Erscheinungen der „Phototropie", welche bereits auf S. 21 u. 30 erwähnt wurden, beobachtete Marckwald[4] am wasserfreien Chinochinolinhydrochlorid und an dem von Zincke zuerst dargestellten β-Tetrachlor-α-Ketonaphthalin; ersteres stellt ein gelbes Kristallpulver dar, das unter dem Einflusse des Lichtes intensiv grün wird; letzteres kristallisiert in großen, farblosen Kristallen, die, dem Lichte ausgesetzt, sich rotviolett färben. Die Geschwindigkeit der Farbänderung hängt von der Intensität des Lichtes ab; direktes Sonnenlicht wirkt schon in weniger als einer Minute merklich färbend. Von Einfluß ist ferner die Wellenlänge des Lichtes insofern, als Licht von geringer Wellenlänge wirksamer ist als solches von höherer Wellenlänge; rotes Licht wirkt nicht, violettes dagegen stark. Röntgenstrahlen scheinen wirkungslos zu sein; Kathodenstrahlen sind noch nicht geprüft worden.

Dieselbe Erscheinung ist vor einiger Zeit von H. Biltz[5] gelegentlich der Untersuchung einiger Aldehydphenylhydrazone beobachtet worden. Es zeigte sich, daß sich das eine bisher bekannte Kuminilosazon, die beiden Anisilosazone und die beiden Piperilosazone — alles schwach gelbliche Substanzen — im Lichte schnell

---

1) Fortschr. d. Physik. 1869. S. 414.

2) Chem. Zentralbl. 1880. S. 565

3) Zeitschr f. physik. Chemie. 1898. Bd. 26, S. 344.

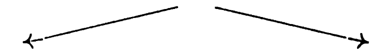
4) W. Marckwald (Zeitschr. f. physik. Chemie. 1899. Bd. 30, S. 140).

5) H. Biltz (Liebigs Annal. d Chemie. 1899. Bd. 305, S. 170, Anmerk.); H. Biltz und A. Wienands (Liebigs Annal. d. Chemie. 1899. Bd. 308, S. 1); H. Biltz (Zeitschr. f. physik. Chemie. 1899. Bd. 30, S. 527). — Eders Jahrb. f. Phot. 1900. S. 159.

rot oder orange färben und im Dunkeln langsam wieder entfärben: schneller geht die Entfärbung entsprechend der Marckwaldschen Beobachtung beim Erhitzen auf etwa 80° vor sich. Auch wenn die Belichtung wochenlang gedauert hat, verschwindet die Farbe im Dunkeln wieder. Dieselbe Erscheinung zeigte das Benzaldehydphenylhydrazon, dessen Lichtempfindlichkeit schon vom Entdecker E. Fischer[1]) angegeben ist; bei der letztgenannten Substanz konnte Deecke[2]) nachweisen, daß sie nach der Belichtung pleochroïtisch ist, so daß an der Identität der Erscheinung dieser und der Marckwaldschen Beobachtungen nicht zu zweifeln ist.

Auch H. Stobbe[3]) beobachtete interessante Fälle von Farbenänderungen (Chromatropie) durch chemische Lichtwirkung, welche zum Teil als Phototropie im Sinne der Biltzschen Bezeichnung aufzufassen sind, denn sie gehen im Dunkeln allmählich wieder zurück: zum Teil sind bleibende photochemische Veränderungen damit verbunden. Chromatropie wurde von H. Stobbe an Anhydriden von Butadiëndikarbonsäuren beobachtet. Diese sind fast sämtlich farbig — gelb, orange, rot, braun, violett — und ändern ihre Farben unter dem Einflusse des Lichtes in verschiedener Weise. So wird das orange rote αδδ-Triphenylbutadiëndikarbonsäureanhydrid in festem Zustande bei Bestrahlung mit Sonnenlicht rasch blutrot und nimmt im Dunkeln seine frühere Farbe wieder an. Bei sehr lange dauernder Belichtung läuft neben der vorübergehenden Farbenänderung ein zweiter Vorgang, der zur Bildung eines anderen Anhydrides führt. Bei Belichtung einer Lösung des roten Anhydrides entstehen zwei neue Anhydride, von denen das niedriger schmelzende bei weiterer Belichtung in das höher schmelzende lichtbeständige umgewandelt wird.

Rotes Anhydrid (Schmelzp. 218°)

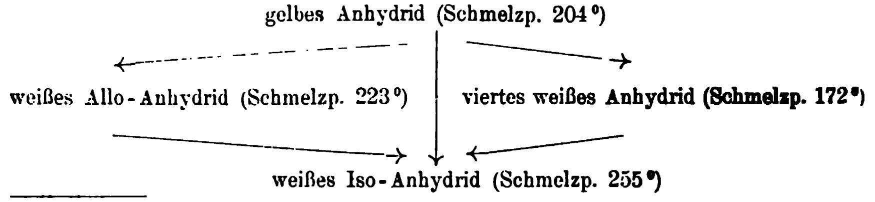


weißes Anhydrid (Schmelzp. 164°) → weißes Iso-Anhydrid (Schmelzp. 276°)

Alle drei Anhydride haben dasselbe Molekulargewicht und liefern bei Oxydation und Reduktion gleiche oder isomere Produkte, durch Basen aber werden sie in Salze verschiedener Säuren verwandelt, aus welchen wieder die ursprünglichen drei Anhydride erhalten werden

Auch das zitronengelbe αδ-Diphenylbutadiëndikarbonsäureanhydrid zeigt in fester Form Phototropie. Durch Belichtung seiner Lösungen erfolgt Umwandlung in drei neue weiße Anhydride:

gelbes Anhydrid (Schmelzp. 204°)



weißes Iso-Anhydrid (Schmelzp. 255°)

1) E. Fischer (Liebigs Annal. d. Chemie. 1877. Bd. 190, S. 135).
2) H. Biltz (Liebigs Annal. d. Chemie. 1899. Bd. 305, S. 170, Anmerk.).
3) Österr. Chemiker-Zeitung. 1904. S. 462.

[redacted]

Auch hier spricht der Verlauf von Oxydation und Reduktion für Strukturidentität; jedem Anhydride entspricht eine besondere Säure. Nach unseren theoretischen Anschauungen sind nur drei strukturidentische Diphenylbutadiëndikarbonsäuren vorauszusehen; ihre Raumformeln sind die folgenden:

$$\begin{array}{ccc} HOOC-C & \text{———} & C-COOH \\ \| & & \| \\ C_6H_5-C-H & & H-C-C_6H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} HOOC\cdot C & \text{———} & C-COOH \\ \| & & \| \\ C_6H_5-C-H & & H_5C_6-C-H \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} HOOC-C & \text{———} & C-COOH \\ \| & & \| \\ H-C-C_6H_5 & & H_5C_6-C-H \end{array}$$

Triphenylbutadiëndikarbonsäuren sind überhaupt nur zwei möglich. Wir haben also in beiden Fällen ein überzähliges Anhydrid, dessen Existenz sich durch zwei- und dreidimensionale Formeln nicht erklären läßt. Es scheinen diese Tatsachen die Unzulänglichkeit der stereochemischen Lehre zur Erklärung dieser Isomeriefälle darzutun.

Ganz analoge Resultate erhält man bei anderen farbigen Butadiëndikarbonsäureanhydriden, z. B. α-Piperonyl-$\delta\delta$-diphenyl-, α-Dimethoxyphenyl-$\delta\delta$-diphenyl- und α-Piperonyl-$\delta\delta$-dimethylbutadiëndikarbonsäureanhydrid. Auch hier entstehen entgegen der theoretischen Voraussetzung je zwei neue Anhydride, welche intensive Farben haben, so daß von einer gleichmäßig bleichenden Wirkung des Lichtes hier nicht gesprochen werden kann. Das Gebiet des Spektrums, welches von den durch die Photoreaktion entstandenen Anhydriden absorbiert wird, verschiebt sich also regellos nach dem Teile der brechbarsten oder dem der weniger brechbaren Strahlen; die Farbe wird durch die feinsten Änderungen im Baue der Verbindungen beeinflußt; eine Tatsache, welche zu einer Änderung unserer Ansichten über chromophore Gruppen führen muß.

Photochemische Veränderungen von Cyanverbindungen, einschließlich Rhodaniden, Ferro- und Ferricyaniden, Nitroprussidverbindungen usw.

Wässerige Cyankaliumlösung absorbiert im Sonnenlichte mehr Sauerstoff als im Dunkeln (Berthelot).[1] (Vergl. auch S. 189.)

Auch viele Schwefelcyanverbindungen oder Rhodanide sind lichtempfindlich. Die tiefrote Lösung von Eisenrhodanid wird in wässeriger, alkoholischer und ätherischer Lösung im blaugrünen Strahl entfärbt; sie rötet sich im Dunkeln bei Luftzutritt wieder (Grotthus, Bd. 1. 3. Aufl. 1905. S. 130).

Die konzentrierten wässerigen Lösungen des Rhodanammoniums und -aluminiums und anderer Rhodanide färben sich im Sonnenlicht rasch intensiv rot, im Dunkeln stellt sich von selbst die Farblosigkeit wieder her (R. E. Liesegang).[2]

Tränkt man Papier mit Kaliumferrioxalat, dann mit Rhodanammonium, so erhält man ein siennarot gefärbtes Papier, das im

1) Compt. rend. Bd. 139, S. 169.

2) Eders Jahrb. f. Phot. 1894. S. 49.

Lichte in wenigen Minuten ausbleicht, im Dunkeln sich wieder oxydiert und färbt (Liesegang).[1])

Ferrocyanverbindungen. Die Lösung von Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz) zersetzt sich langsam im Lichte, indem es sich dunkler gelb färbt und Ätzkali und Blausäure ausscheidet (Schönbein);[2]) auf Papier färbt sich Ferrocyankalium bläulich (Herschel). Auch Ferrocyanmangan bläut sich im Lichte (Arche).

Gemische von Ferrocyankalium und Wasserstoffsuperoxyd sind lichtempfindlich. Die Oxydation von Ferrocyankalium in wässeriger Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd zu Ferricyankalium und Ätzkalium verläuft im Dunkeln sehr langsam, wird aber durch das Licht sehr beschleunigt. Andererseits wird die Alkalität einer Ätzkalium, Ferricyankalium und Wasserstoffsuperoxyd enthaltenden Lösung durch Belichtung verringert.

Wenn man einen Luftstrom durch eine mit direktem Sonnenlichte beleuchtete Lösung von gelbem Blutlaugensalz hindurchschickt, so tritt eine alkalische Reaktion auf. Die Menge des gebildeten Alkalis ist so außerordentlich klein, daß die rote Farbe des alkalischen Phenolphtaleins schon durch wenige Tropfen zehntelnormaler Salzsäure verschwindet. Der Eintritt dieser alkalischen Reaktion wird aber durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd stark beschleunigt. Die Lichtreaktion ist beim Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd in so hohem Grade empfindlich, daß es möglich ist, auf diesem Wege einfache durch alkalisches Phenolphtalein rotgefärbte Lichtbilder auf Papier zu erzeugen. Es genügt hierzu, ein Stück Filtrierpapier mit einer durch Phenolphtalein eben getrübten konzentrierten Lösung von gelbem Blutlaugensalz, welcher einige Tropfen von neutralem Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt sind, zu tränken und das Papier zwischen zwei Glasscheiben unter einer Schablone der Lichtwirkung auszusetzen (direktem Sonnenlichte, Bogenlampenlicht, Magnesiumlicht), um bald die Rötung der belichteten Papierstellen zu beobachten. Ganz ähnliche Versuche kann man mit schwach alkalischem Phenolphtalein und wasserstoffsuperoxydhaltiger Lösung von rotem Blutlaugensalz (K_3FeCy_6) anstellen. In letzterem Falle bleiben aber die beschatteten Stellen einige Zeit rot, und die belichteten werden weiß. Die geröteten Papierstückchen von den Versuchen mit gelbem Blutlaugensalz können durch Kohlensäuregas regeneriert werden (Kistiakowsky).[3]) [Vergl. S. 130.]

1) Phot. Archiv. 1893. S. 179; Eders Jahrb. f. Phot. 1894. S. 49.
2) Fortschr. d. Physik. 1846. S. 228.
3) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1900. Bd. 35, S. 431.

Über die Einwirkung von schwefliger Säure auf gelbes Blutlaugensalz im Lichte. Schweflige Säure reagiert auf gelbes Blutlaugensalz unter Bildung von Berlinerblau, doch nur unter dem Einflusse des direkten Sonnenlichtes und bei Luftzutritt, während rotes Blutlaugensalz mit schwefliger Säure sowohl beim Erwärmen als auch unter der Einwirkung des direkten Sonnenlichtes Berlinerblau bildet (Matuschek).[1]

Ferricyankalium (rotes Blutlaugensalz) wird in wässeriger Lösung unter Bildung von Ferrocyankalium zersetzt (A. Vogel),[2] wobei das violette Licht etwa doppelt so stark wie das rote wirkt (Chastaing);[3][4] es bildet sich neben Ferrocyankalium Blausäure und lösliches Berlinerblau, und zwar auf je 1 Teil Berlinerblau 7 bis 25 Teile Ferrocyankalium nebst Blausäure (Eder).[5] Auf Papier ist Ferricyankalium auch im lufttrockenen Zustande lichtempfindlich (Herrschel,[6] Niepce, Burnett).[7] Anwesenheit von Leim beschleunigt den Prozeß (Gintl).[8]

J. Matuschek fand bei dem Einfluß des Sonnenlichtes auf Lösungen von rotem Blutlaugensalz in Wasser eine Gesetzmäßigkeit, nämlich: aus Lösungen von rotem Blutlaugensalz in Wasser, deren Konzentrationen in einer arithmetischen Reihe abnehmen, scheidet das Licht unter gleichen Bedingungen Eisenhydroxyd in zunehmender arithmetischer Reihe aus, was für alle Konzentrationen von 5 Prozent abwärts Geltung hat. Die Zersetzung des roten Blutlaugensalzes durch das direkte Sonnenlicht ist innerhalb dieser Grenze eine vollständige und geht um so schneller vor sich, je intensiver die Lichtwirkung ist.[9]

Gemische von Ferricyankaliumlösung mit Zucker, Oxalaten und Citraten zersetzen sich rascher (Eder);[10] Gemische von Ferricyankalium mit Bleiacetat, Uranylsulfat, sowie mit Quecksilberchlorid

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1902. S. 470.

2) Chem. Zentralbl. 1871. S. 114.

3) Chastaing (Annal. chem. phys. 1877. S. 145); Ausz. a. d. Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1877. S. 517.

4) Eder, Über die chem. Wirkungen des farbigen Lichtes. 1879; Auszug a. d. Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1880.

5) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. 1885. Bd. 92. — Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. 1904.

6) Hunt, Researches on light. 1. Aufl. 1844; 2. Aufl. 1854.

7) Eder, Über die chem. Wirkungen des farbigen Lichtes. 1879; Auszug a. d. Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1880.

8) Chem. Zentralbl. 1871. S. 591.

9) Eders Jahrb. f. Phot. 1902. S. 469.

10) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. 1885. Bd. 92; ferner Eder und Valenta, Beitr. z. Photochemie u. Spektralanalyse. 1904.

sind lichtempfindlicher als jedes allein (Eder a. a. O.). Gelöstes Ferricyanammonium verändert sich im Lichte rascher als das Kaliumsalz. Ferricyankalium mit Eisenchlorid wird im Lichte blau (Herschel).[1] Das Gemisch zersetzt sich wohl auch allmählich im Finstern, jedoch im Lichte dreimal schneller; es bildet sich anfangs Berlinerblau; nach längerer Zeit Berlinergrün nebst Blausäure (Eder).

Durch Rhodanammmonium wird die Lichtempfindlichkeit eines mit rotem Blutlaugensalz präparierten Papieres bedeutend erhöht.[2]

Berlinerblau bleicht (namentlich im Vakuum) unter Verlust von Cyan oder Cyanwasserstoff aus, wird aber im Dunkeln unter Aufnahme von Sauerstoff wieder blau (Chevreul).[3]

Aus einer Lösung von Berlinerblau in Oxalsäure soll nach Schoras[4] das Berlinerblau unlöslich ausfallen; dem widerspricht Böttger.[5]

Nitroprussidnatrium. Nitroprussidnatriumlösung läßt im Lichte (zunehmend mit dessen Intensität) Berlinerblau fallen, welche Zersetzung durch Eisenchlorid beschleunigt wird (Roussin).[6] Gelöstes Nitroprussidnatrium ist ungefähr 20mal lichtempfindlicher als Ferricyankalium (Eder); Ferricyankalium gemischt mit Eisenchlorid wird in blauen Gläsern ungefähr doppelt so rasch, als in gelben oder roten, zersetzt (H. Vogel).[7] Nitroprussidnatrium und Eisenchlorid ist ungefähr 20mal lichtempfindlicher als ersteres allein (Eder).[8] Eine verdünnte Lösung von Nitroprussidnatrium mit etwas Schwefelammonium versetzt, wird am Lichte entfärbt und zwar sind hierbei die roten Strahlen (nicht die blauen) die wirksamsten (H. W. Vogel).[9]

Kohlenoxyd und Chlor.

Chlor (Cl) und Kohlenoxyd (CO) vereinigen sich, wie schon Davy gefunden hatte, unter der Einwirkung des Lichtes zu Phosgen ($COCl_2$) nach der Gleichung $CO + Cl_2 = COCl_2$. Dementsprechend ist diese Reaktion mit einer Volumänderung verbunden, indem ein Volum Kohlenoxyd und ein Volum Chlor zusammen nur ein Volum $COCl_2$

1) Hunt, Researches on light. 1. Aufl. 1844; 2. Aufl. 1854.
2) Liesegang, Phot. Archiv. 1893. S. 180.
3) Fortschr. d. Physik. 1849. S. 206.
4) Chem. Zentralbl. 1870. S. 84.
5) Ibid. S. 182.
6) Fortschr. d. Physik 1852. S. 341.
7) Jahresber. d. Chemie. 1867. S. 109.
8) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. 18. Juli 1885; Eder u. Valenta, Beitr. z. Photochemie u. Spektralanalyse. 1904. II, S. 23.
9) Phot. Mitt. 1882. S. 7.

geben (Wilderman);[1]) man kann die Geschwindigkeit der Reaktion daher leicht durch die Veränderung des Manometers verfolgen.[2]) Nicht nur Sonnenlicht, sondern auch elektrisches Licht oder Acetylenlicht von 250 bis 500 Kerzen bewirkt die Reaktion.

M. Wilderman[1]) studierte diese Reaktion eingehend. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist weder der gesamten auffallenden, noch der absorbierten Lichtmenge pro Zeiteinheit direkt proportional. Die Reaktion besitzt (ähnlich wie Chlor + Wasserstoff) eine deutlich ausgeprägte Induktionsperiode und ebenso eine Nachwirkungsperiode (Deduktionsperiode) nach vorhergegangener Belichtung. Ferner zeigt sich wie gewöhnlich ein enormer Einfluß von spurenweiser Verunreinigung durch Luft oder Feuchtigkeit, von denen erstere hemmend, letztere beschleunigend wirkt (vergl. S. 68).

Auch G. Dyson und A. Harden fanden, daß beim Belichten von Kohlenoxyd und Chlor die Induktion sehr deutlich auftritt; nach Aufhören der Bestrahlung dauerte die die Bildung von $COCl_2$ (Phosgen) anzeigende Volumverminderung noch kurze Zeit fort. Bei Wiederbestrahlung trat eine Volumvergrößerung ein; beide Erscheinungen sind wohl auf die ungenügende Abfuhr der bei der Reaktion gebildeten Wärme zurückzuführen. Auch ganz trockene Gase vereinigen sich.[3]) Die Empfindlichkeit der Mischung von Kohlenoxyd und Chlor gegen Licht wird durch Anwesenheit von Luft stark vermindert, durch die Gegenwart von Karbonylchlorid, Salzsäure, überschüssigem Kohlenoxyd, Tetrachlorkohlenstoffdampf oder kleinen Mengen Wasserdampf dagegen nicht merklich beeinflußt.

Photochemische Reaktionen von Chlor, Brom und Jod auf verschiedene organische Verbindungen.

Chlorgas wirkt auf viele organische Verbindungen unter Mitwirkung des Sonnenlichtes rasch ein, während es im Dunkeln weniger energisch oder nicht darauf wirkt, so z. B. auf Sumpfgas, Äthylen, Essigsäure, Zitronensäure, Äthyläther, Alkohol, Benzol, Naphthalin. Ähnlich verhält sich Brom und Jod gegenüber manchen organischen Verbindungen, z. B. Sumpfgas und Äthylen (siehe S. 69 und 342).

1) Wilderman, Zeitschr. f. physik. Chemie. 1902. Bd. 41, S. 87.

2) Chlor und Wasserstoff ($H_2 + Cl_2 = 2 HCl$) vereinigen sich ohne Volumänderung zu Chlorwasserstoff; man kann die vollzogene Reaktion nicht direkt, sondern nach Absorption des Chlorwasserstoffs durch Wasser nur die damit verbundene Volumverkleinerung messen.

3) Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1903. S. 554, 1904. S. 345; Jahrb. f. Phot. 1903. S. 408 u. 413; Chem. Zentralbl. 1903. I, S. 7.

Manche Kohlenwasserstoffe vereinigen sich auch im Dunklen (ohne Mitwirkung des Lichtes) mit Chlor, wie z. B. Äthylen, Propylen, andere bedürfen der Belichtung, z. B. Äthan, Propan. Römer stellte eine Versuchsreihe mit derartigen Kohlenwasserstoffen an und stellte die Regel auf, daß im allgemeinen Kohlenwasserstoffe der Reihen C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n-2}, ebenso Wasserstoff, sowie Kohlenoxyd sich bei gewöhnlicher Temperatur nur dann mit Chlor chemisch verbinden, wenn sie dem Lichte ausgesetzt werden, während die Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} ganz ohne Mitwirkung des Lichtes mit Chlor sich verbinden. Das Benzol verhält sich gegen Chlor im Lichte analog den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} (Römer).[1]

Methan und Chlor reagieren im Lichte anfänglich unter Bildung von Methylchlorid und Salzsäure ($CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$); ähnlich verhält sich Propan und Chlor ($C_3H_8 + Cl_2 = C_3H_7Cl + HCl$ d. i. Propylchlorid und Salzsäure) (Römer).

Methan (Sumpfgas) mit doppelten Volumen Chlor gemengt explodiert im direkten Sonnenlichte unter Abscheidung von Kohle ($CH_4 + 2Cl_2 = C + 4HCl$). Um aus dem Methan reaktionsfähigere Verbindungen darzustellen, setzt man es der gemäßigten Einwirkung von Chlor im zerstreuten Tageslichte aus; es ensteht dann CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ und CCl_4.[2])

Acetylen verbindet sich im Lichte direkt mit Chlor ($C_2H_2 + Cl_2 = C_2H_2Cl_2$), wobei sich anfangs ziemlich langsam Dichloräthylen bildet; dann verläuft die weitere Addition von Chlor rasch, da ja auch das Äthylen selbst sehr leicht und sogar im Dunkeln Chlor addiert (Römer).[3])

Die Einwirkung von Chlor auf Formaldehyd wird vom Sonnenlichte beeinflußt.[4])

Trockenes Chlorgas mit Eisessig in einer Flasche befindlich, wirkt im Dunkeln nicht ein, langsam im Tageslichte, schnell im Sonnenlichte, so daß sich an sehr sonnigen Tagen die Reaktion im Anfange bisweilen bis zur Explosion steigert, worauf beim Öffnen der Flasche das gebildete Gas mit Gewalt ausströmt.[5])

Wird Chloroform unter dem Einflusse direkten Sonnenlichtes mit einem Strom trockenen Chlorgases destilliert, so verwandelt es

1) Liebigs Annal. d. Chemie. 1886. Bd. 233, S. 172.
2) Richter-Anschütz, Organ. Chemie. 1897. S. 81.
3) Liebigs Annal. d Chemie. 1886. Bd. 233, S. 214.
4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 29, S. 88.
5) Dumas (Annal. Chim. Phys. Bd. 73, S. 75; Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 17, S. 202); ähnliches sagt Matteucci (Bibl. univers. Bd. 50, S. 134).

[redacted]

sich mit Leichtigkeit in Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) [A. W. Hofmann, 1860].[1])

Das Licht befördert häufig die Einwirkung von Brom auf aromatische Verbindungen, wie z. B. auf Äthylbenzol ($C_6H_5 \cdot C_2H_5$) und p-Bromtoluol ($C_6H_5Br \cdot CH_3$). Diese Verbindungen werden von Brom im Dunkeln nicht angegriffen, aber im Sonnenlichte erfolgt eine Verdrängung des Wasserstoffes (der Seitenkette) durch Brom; es entstehen die Verbindungen $C_6H_5 \cdot C_2H_4Br$ resp. $C_6H_4Br \cdot CH_2Br$.[2])

Benzol und Chlor oder Brom geben im Sonnenlichte Benzolhexachlorid oder -bromid ($C_6H_6 + 3Cl_2 = C_6H_6Cl_6$).

Besonders genau ist der Verlauf der Reaktion zwischen Chlor und Benzol unter dem Einfluß des Lichtes von A. Slator[3]) studiert. Bei Anwendung eines großen Benzolüberschusses beschränkt sich die Reaktion zwischen Benzol und Chlor praktisch auf die beiden durch nachstehende Gleichungen ausgedrückte Prozesse: $C_6H_6 + Cl_2 = C_6H_5Cl + HCl$ und $C_6H_6 + 3Cl_2 = C_6H_6Cl_6$; die relativen Beträge der beiden Hauptproduktionen hängen von den Versuchsbedingungen, insbesondere von dem Einfluß verschiedener katalytischer Agenzien ab. Verwendet man Zinntetrachlorid oder Eisenchlorid als katalytische Agenzien, so findet nur Substitution (Bildung von C_6H_5Cl) statt. Unter dem Einfluß von Licht ohne katalytische Agenzien tritt die Additionsreaktion allein auf (Bildung von $C_6H_6Cl_6$); bei gleicher Belichtung ist die Geschwindigkeit dieser Umwandlung proportional dem Quadrat der Chlorkonzentration. (Vergl. S. 69.)

Läßt man auf Acetophenon Chlor einwirken, so tritt dieses immer in die Seitenketten, nie in den Kern. Im Lichte geht der Prozeß viermal rascher als im Dunkeln vor sich.[4])

Gemenge von Brom und Toluol oder Äthylbenzol verbinden sich unter Entfärbung am stärksten in gelbgrünem Lichte.[5]) Pseudocumol liefert mit Brom im Finstern Monobrompseudocumol, in der Sonne findet die Substitution in den Seitenketten statt.[6])

Bezüglich der Chlorierungs- und Bromierungsvorgänge bei Benzolhomologen haben Forschungen von Gerhardt, Fittig, Beilstein, Radziszewski u. a. bewiesen, daß diese Halogene bei

---

1) F. Margosches, Der Detrachlorkohlenstoff. Stuttgart 1905.

2) Beilstein, Organ. Chemie. 3. Aufl. Bd. 1, S. 63.

3) Zeitschr. f. physik. Chemie; Chem. Zentralbl. 1905. I, S. 1399; Jahrb. f. Phot. 1904. S. 348, 1905. S. 12.

4) Gautier (Compt. rend. 1887. Bd. 104, S. 1714).

5) Schramm und Zakrzsewski (Beibl. Annal. Phys. Chemie. 1888. S. 51).

6) Monatsheft f. Chemie. 1888. Bd. 9, S. 842.

Siedehitze die Seitenketten angreifen, während bei gewöhnlicher Temperatur die Wasserstoffe des Benzolkernes substituiert werden. H. Schramm zeigte, daß die Wirkung des Lichtes der der Wärme ähnlich sich gestaltet. Aus der merkwürdigen Ähnlichkeit der Benzolderivate mit den Thiophenabkömmlingen könnte man schließen, daß auch bei Einwirkung des Chlors und Broms auf die letzteren das Licht und die Wärme dieselbe Rolle spielen werden.

Da die Thiophenabkömmlinge eine merkwürdige Ähnlichkeit mit den Benzolderivaten besitzen, so untersuchte Opolski den Einfluß des Lichtes und der Wärme auf die Einwirkung von Chlor und Brom auf Methyl- und Äthylthiophen. Er fand, daß sowohl im Licht wie in der Wärme z. B. sich Brommethylthiophen (C_4H_2BrS — CH_3) bildet und bei diesen Reaktionen in beiden Fällen Substitutionen im Thiophenreste und nicht in den Seitenketten zustande kommen.[1])

In einer gemeinsam mit Zakrzsewski[2]) veröffentlichten Arbeit hat Schramm festgestellt, welche Strahlen hierbei am wirksamsten sind, und entgegen den Erwartungen gefunden, daß nicht die blauen und violetten Strahlen am wirksamsten sind, sondern die gelben und grünen. Versuche mit Brom in Toluol, Äthylbenzol und Metaxylol ergeben im Spektrum die stärkste Wirkung im Gelb und Grün, zwischen den Linien D und E, und zwar verhielten sich alle drei Kohlenwasserstoffe annähernd gleich. Die Kurve der chemischen Wirkung stimmt daher keineswegs, wie man vermuten sollte, mit der der optischen Extinktion des Broms überein.

Einen weiteren, sehr merkwürdigen Einfluß der Belichtung auf die Bildung isomerer Verbindung hat J. Wislicenus[3]) beobachtet. Den beiden isomeren ungesättigten Verbindungen Angelika- und Tiglinsäure entsprechen zwei Bromadditionsprodukte von verschiedenen Eigenschaften, von denen das Dibromür der Tiglinsäure viel beständiger ist als das der Angelikasäure. Durch bestimmte Vorsichtsmaßregeln (Arbeiten im Dunkeln, Zusatz der Säure zum Brom statt umgekehrt) kann man aus den Säuren die nahezu reinen Dibromüre erhalten; läßt man dagegen den Vorgang m hellen Sonnenlichte stattfinden, so bilden sich aus Tiglinsäure geringe Mengen von Angelikasäuredibromür, während umgekehrt aus Angelikasäure sehr bedeutende Mengen von Tiglinsäuredibromür entstehen. Es scheint, als wenn bei einem Verhältnis der beiden Bromüre wie 1:9 ein Gleichgewichtszustand vorhanden ist, welcher unter dem Einflusse des Sonnenlichtes von beiden Seiten her erreicht wird, während im Dunklen das „normale" Produkt entsteht.

Von J. H. Schramm[4]) sind weitere Beobachtungen gemacht worden, welche eine wesentliche Verschiedenheit in der Einwirkung der Halogene auf Kohlenwasserstoffe ergeben haben, je nachdem sie im Lichte oder in der Dunkelheit erfolgt. Wird Brom und Toluol zusammengebracht, so bildet sich im zerstreuten Lichte wie in völliger Dunkelheit ein Gemenge von o- und p-Bromtoluol, $C_6H_4Br \cdot CH_3$. Im unmittelbaren

1) Bull. Acad. Science. Krakau. Dez. 1904.

2) Monatsh. VIII. 1887. S. 299; Wien. Akad. Ber. 1887. Bd. 96, S. 8.

3) Liebigs Annal. 1892. Bd. 272, S. 55

4) Bd. 18, 350, 606, 1272. 1885; Bd. 19, 212. 1886; Monatsh. 1887. Bd. VIII, S. 101; 1888. Bd. IX, S. 842.

Sonnenlichte entsteht dagegen ausschließlich Benzylbromid, $C_6H_5 \cdot CH_2Br$. Dieser Unterschied ist allgemein: während bei völligem oder teilweisem Lichtabschluß das Brom in den Benzolkern tritt, bedingt der Einfluß des Sonnenlichtes, daß die Substitution in der Seitenkette erfolgt. Diese Beziehung wurde an einer ganzen Reihe von Alkylbenzolen geprüft und bestätigt gefunden. Nach der von Beilstein angegebenen Regel ist derselbe Unterschied vorhanden, je nachdem man die Substitution in der kalten Flüssigkeit oder im Dampfe des siedenden Kohlenwasserstoffs vornimmt, das Sonnenlicht wirkt in letzterem Sinne.

K. Radzilwanowski und J. Schramm[1]) untersuchten den Einfluß des Lichtes auf die chemische Substitution. Zur Fortsetzung früherer Versuche des einen wurde die Einwirkung von Chlor auf Xylol, Mesitylen und Äthylbenzol im Sonnenlichte unter Verwendung eines speziellen Apparates studiert. o-Xylol: Bei Einwirkung von 1 Mol. Chlor auf 1 Mol. o-Xylol im Sonnenlichte entstehen flüssige Produkte, aus welchem beim Fraktionieren o-Xylolchlorid (C_8H_9Cl), Sdp. 195 bis 203 Grad, und o-Xylolenchlorid, $C_8H_8Cl_2$, lange Prismen, Schmp. 55 Grad, Sdp. 240 bis 260 Grad, isoliert werden können. Letzteres entsteht als Hauptprodukt, wenn 2 Mol. Chlor angewandt werden. Aus den hochsiedenden Anteilen des Reaktionsproduktes kann o-Xylolhexachlorid, $C_6H_4Cl_6(CH_3)_2$, rhombische Kristalle, Schmp. 194,5 Grad, Sdp. 260 bis 265 Grad, gewonnen werden.

p-Xylol: Die Einwirkung von Chlor auf p-Xylol im Sonnenlichte ergibt p-Xylylchlorid, C_8H_9Cl, Sdp. 200 bis 202 Grad, und p-Xylylenchlorid, $C_8H_8Cl_2$, rhombische Tafeln, Schmp. 100 Grad.

m-Xylol: Im Sonnenlichte chloriert, liefert m-Xylol nicht glatt das m-Xylolchlorid, sondern ein Gemenge von m-Xylylchlorid und Chlor-m-Xylol. Als Nebenprodukt entsteht ein m-Xylylenchlorid.

Mesitylen: Bei der Einwirkung von Chlor wirkt das Licht bei Mesitylen noch weniger ein, als bei m-Xylol. Augenscheinlich nimmt die Lichtempfindlichkeit eines Kohlenwasserstoffes mit der Anzahl der Seitenketten in der m-Stellung ab. Ein ähnliches Verhalten wurde früher bei der Einwirkung von Br auf Mesitylen festgestellt.

Kohlenwasserstoffe (Acetylen, Äthylen, Petroleum).

Insbesondere die ungesättigten Kohlenwasserstoffe werden am Lichte verändert.

Acetylen erfährt nach sehr langer Belichtung deutliche Kondensierung; das Volumen nimmt im Lichte ab, bleibt aber im Dunkeln unverändert (Lemoine).[2]) Nach Thenard soll Benzol entstehen.[3]) [Vergl. S. 335.]

Acetylen wird im Lichte zersetzt und lagert in Glasröhren einen dunkelbraunen, fettigen Absatz schon nach 14 Tagen ab, welchen Bohne und Wilson näher untersuchten.[4])

---

1) Akademie der Wissensch. in Krakau. 1898. Februarheft 61—66; Chem. Zentralbl. 1898. S. 1019.

2) Compt. rend. Bd. 93; Phot. Mitt. Bd. 18, S. 244. Lemoine belichtete Acetylen mehrere Jahre lang.

3) Ibid. Bd. 78, S. 219.

4) Chemiker-Zeitung; Phot. Mitt. 1898. Bd. 35, S. 129.

Eine mit Schwefelsäure angesäuerte Kupfersulfatlösung absorbiert unter dem Einflusse des Lichtes energisch Acetylen (W. Hempel und M. Kahl).[1])

Äthylen gibt beim sehr langen Insolieren eine gelbe Flüssigkeit.

Auch Anthracen und andere Kohlenwasserstoffe, Mineralöle sind lichtempfindlich (s. S. 331).

Über Benzol und Chlor usw. s. S. 69, 72 und 116.

Salpeteräther, Amylnitrit, Allyljodid usw.

Von den organischen Substanzen, welche eine Zersetzung im Lichte erleiden, seien erwähnt: Salpeteräther wird gelb (Senebier, S. 36), — Dampf von Amylnitrit bildet im Lichte schwere Nebel von Amylnitrat und Untersalpetersäure, besonders wirken hier die stärker brechbaren Strahlen; Allyljodid und Isopropyljodid verhalten sich ähnlich (Tyndall).[2])

Jodalkyle zerfallen durch Lichtwirkung unter Abscheidung von Jod.

Methyljodid wirkt im Sonnenlichte lebhaft auf Quecksilber ein, indem Dimerkuromethyljodid entsteht (Sakuray).[3])

Äthylquecksilberjodid zerfällt im Lichte unter Ausscheidung von Quecksilberjodür und Basen.

Sernoff fand, daß der Äthylester der α-Jodpropionsäure in alkoholischer Lösung und in Berührung mit metallischem Quecksilber im Sonnenlichte Merkurijodid ausscheidet, wobei ein Gemisch der Äthylester der zwei Dimethylbernsteinsäuren entsteht.[4])

Einfluß des Lichtes auf die Verdrängung von Brom und Jod aus organischen Bromiden und Jodiden.

Analog der Lichtwirkung bei unorganischen Substanzen vermag das Licht auch bei organischen Verbindungen nicht nur die Addition von Brom zu befördern, sondern in anderen Fällen im Gegenteile die Bromabspaltung photolytisch zu veranlassen.

---

1) Zeitschr. f. angew. Chemie. 1898. S. 53.

2) Tyndall (Jahresber. d. Chemie. 1868. S. 108) brachte den Dampf von Amylnitrit ($C_5H_{11}NO_2$), sowie Allyljodid (C_3H_5J) in den Lichtkegel des durch eine Sammellinse konzentrierten Sonnen- oder elektrischen Lichtes: Es bilden sich schwere, blauweiße Wolken innerhalb des Lichtkegels, wobei die Wolke vollkommen durchsichtig bleibt. Selbst die geringste Spur von Jodallyl reicht zur Bildung einer solchen helleuchtenden Wolke hin.

3) Journ. Chem. Society. Bd. 39, S. 485.

4) Eders Jahrb. f. Phot. 1902. S. 471.

J. H. Kastle und W. A. Beatty schildern den Einfluß des Lichtes auf die Verdrängung von Brom und Jod aus organischen Bromiden und Jodiden. Benzoldibromsulfonamid spaltet im Licht Brom ab. Ebenso verhalten sich die Dichlor- und Dijodverbindungen des Benzolsulfonamids und seiner Homologen. Das abgespaltene Chlor vermag Brom und Jod aus anderen organischen Verbindungen, z. B. aus Jodoform, p-Jodbenzoësäure, p-Dibrombenzol, p-Jodsulfinid und anderen zu verdrängen, während das Brom Jod aus seinen Verbindungen verdrängt. Diese Verdrängung erfolgt im Dunkeln nur bei sehr zersetzlichen Verbindungen, wie Jodoform (s. unten), während aus beständigeren Verbindungen die Verdrängung nur im Licht erfolgt. Nicht nur naszierendes, sondern auch freies Chlor vermag in Gegenwart von Wärme aus den beständigsten Brom- und Jodverbindungen die Halogene frei zu machen, z. B. aus Tetrajodpyrrol, Dibromphenol, p-Dibrombenzol. Diese Reaktion erfolgt nur im Licht. Die Temperaturerhöhung scheint im Vergleich mit der Einwirkung des Lichtes von geringerem Einfluß zu sein, wiewohl auch sie die Reaktion befördert. Bei der Einwirkung von Chlor auf Dibrombenzol im Licht wurde nicht nur die Entwicklung von Brom, sondern auch die Bildung eines Chlorsubstitutionsproduktes direkt nachgewiesen.[1])

Über die Zersetzung von Jodoform s. unten. — Über Jodalkyle s. S. 346.

Photochemische Oxydationsprozesse organischer Verbindungen, wie Oxalsäure, Äther, Alkohole, Aldehyd, Chloroform, Jodoform, Formalin.

Das Licht befördert die Vereinigung des atmosphärischen Sauerstoffes mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff der organischen Stoffe und begünstigt somit zahlreiche Oxydationserscheinungen.

Eine sehr glatt verlaufende Lichtreaktion ist die Oxydation der wässerigen Oxalsäurelösung, welche deshalb wiederholt zur Konstruktion von Aktinometern (vergl. S. 52) verwendet wurde.

Wässerige Oxalsäure wird unter Oxydation zerstört; die neutralen Alkalisalze derselben sind beständiger, aber auch nicht unveränderlich (Mohr und Wittstein,[2]) Downes und Blunt).[3]) Oxalsäurelösung reduziert nach der Belichtung rascher Goldsalze, als zuvor (Niepce und Corvisart).[3])

---

1) Amer. chem. Journ.; Chem. Zentralbl. 1897. Bd. 1, S. 578.
2) Zeitschr. f. analyt. Chemie; Phot. Arch. 1864. S. 430.
3) Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. 122, S. 113.

Wässerige Lösungen von Oxalsäure werden im Lichte bei Luftzutritt zu Kohlendioxyd oxydiert, wobei die Hauptreaktion nach der Gleichung

$$2\,C_2O_4H_2 + O_2 = 4\,CO_2 + 2\,H_2O$$

verläuft. Jedoch beobachtete Richardson[1]) hierbei die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und dies führte ihn zu der Annahme, daß die Oxydation nach der Gleichung

$$C_2O_4H_2 + O_2 = 2\,CO_2 + H_2O_2$$

verläuft und daß durch das gebildete Wasserstoffsuperoxyd wieder Oxalsäure oxydiert wird, wobei als Endprodukt wieder Kohlendioxyd und Wasser entsteht.

Aus den eingehenden Versuchen Richardsons[2]) ergibt sich zunächst, daß die bekannte langsame Zersetzung verdünnter Oxalsäure-Lösungen eine Oxydation ist, die nur bei Gegenwart von Luftsauerstoff und im Lichte stattfindet. Gegen Licht geschützte oder gegen Sauerstoff abgeschlossene Lösungen bleiben ganz unverändert; auch haben Mikroorganismen nur geringen Einfluß. Der Oxydationsverlauf wird durch folgende Regeln bestimmt:

Bei der Zersetzung der Oxalsäure im Lichte und bei Gegenwart von Sauerstoff entsteht aus dem Kohlenstoff nur Kohlendioxyd (Kohlensäure) ohne ein nachweisbares kohlenstoffhaltiges Zwischenprodukt.

Ist überschüssiger Sauerstoff vorhanden, so wird der Wasserstoff der Säure zu Wasserstoffsuperoxyd oxydiert; bei ungenügendem Sauerstoff bildet sich Wasser.

Ist kein Sauerstoff, wohl aber Wasserstoffsuperoxyd vorhanden, so erfolgt die Oxydation auf Kosten des letzteren. Sind beide vorhanden, so wird vorzugsweise Sauerstoff verbraucht.

Im Dunkeln ist Oxalsäurelösung beständig, wenn man dafür sorgt, daß keine Schimmelpilze in die Lösung hineingeraten können oder durch geeignete Mittel, z. B. Zusatz von Schwefelsäure,[3]) deren Entwicklung verhindert. Oxalsäurelösungen bleiben im Dunkeln auch ohne Konservierungsmittel unverändert, wenn sie stärker als 3 prozentig sind, weil die Pilze darin nicht mehr bestehen können.[4]) Jedoch sind auch im Lichte stärkere Oxalsäurelösungen stabiler als verdünnte.

Jorissen beschäftigte sich neuerdings mit der mehrfach untersuchten Veränderlichkeit von Oxalsäure-Lösungen im Lichte. Er findet, daß wässerige Oxalsäure sich ausnahmslos im Lichte zersetzt. Im Finstern hält sich Oxalsäurelösung, wenn die Schimmelpilzkeime durch Sterilisieren oder Zusatz von

---

1) Journ. Chem. Soc. 1894. Bd. 65, S. 450; Zeitschr. f. physik. Chemie. 1899. Bd. 31, S. 142.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 15, S. 505.

3) Riegler (Zeitschr. f. analyt. Chemie. 1896. Bd. 35, S. 522); Jorissen (Zeitschr. f. anorgan. Chemie. 1899. S. 523); Jorissen und Reicher (Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 31, S. 142).

4) Wehner (Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 31, S. 157)

[redacted]

Schwefelsäure getötet werden. Borsäure hindert die Zersetzung durch Schimmelpilze nicht. Alkoholzusatz, sowie Mangansulfat begünstigen die Zersetzung der Oxalsäure sowohl im Lichte als im Dunkeln.[1])

Die Wirkung des Lichtes auf Oxalsäure wird beträchtlich vermehrt bei Gegenwart von Salzen, wie Salpeter, Kochsalz (Rapp).[2])

Bei der Lichtreaktion der Oxalsäure ist rotes Licht fast ganz unwirksam,[3]) es wirken vielmehr die stärker brechbaren Strahlen.

In der Wärme wird die photochemische Oxydation sehr beschleunigt; sie verläuft bei 50° C. rascher als bei gewöhnlicher Zimmeremperatur (Jorrissen und Reicher); die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch eine Temperaturerhöhung von 12° C. verfünffacht (Vallot).[4])

Verschiedene Substanzen wirken als Katalysatoren bei der Oxydation der Oxalsäurelösung im Lichte, insbesondere Spuren von Eisenchlorid, welche die Reaktionsgeschwindigkeit z. B. vervierfachen, ja sogar verzehnfachen, wobei das Ferrichlorid in Ferrochlorid übergeht und sich an der Luft wieder oxydiert (De Vries,[5]) Lemoine).[6])

Manganosalze wirken bei der photochemischen Oxydation der Oxalsäure katalytisch als Beschleuniger. Ebenso wird diese Lichtreaktion beschleunigt, wenn der Oxalsäurelösung Ferro-, Chrom-, Cero-, Ceri-, Thorium- und Erbiumsulfat, Fluornatrium, Manganoxalat, -acetat usw. beigemischt ist (Jorrison und Reicher).[7])

E. Duclaux benutzt zum Studium der photochemischen Oxydation wässeriger Oxalsäure verdünnte Oxalsäurelösungen, z. B. 3 g Säure pro 1 Liter. Da Zutritt von Luft erforderlich ist, so kommt die Größe der Flüssigkeitsoberfläche in Betracht. — Eine frische Oxalsäurelösung zersetzt sich anfangs langsamer im Licht, als eine mehrere Stunden lang dem Sonnenlichte ausgesetzte, dann aber verhalten sie sich bei weiterer Belichtung gleichartig. Es liegt also eine Art photochemischer Induktion vor.

Über das Verhalten von Gemischen von Oxalsäure mit Brom im Lichte s. S. 142, ferner Roloff.[8])

---

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1900. S. 539.

2) Journ. Chem. Soc. 1904. S. 69.

3) Downes und Blunt (Proc. Roy. Soc. 1894. Bd. 65. S. 450); Hugo de Vries (Zeitschr. f. physik. Chemie. 1899. Bd. 31, S. 142).

4) Compt. rend. 1897. Bd. 125, S. 857. — Zeitschr. f. physik. Chemie. 1899. Bd. 31, S. 162.

5) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1899. Bd. 31, S. 142.

6) Compt. rend. 1891. Bd. 112, S. 936, 992, 1124.

7) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1899. Bd. 31, S. 142.

8) Ibid. Bd. 13, S. 320.

Das Licht übt einen Einfluß auf die Katalyse der Oxalsäurelösung durch feinzerteilte Metalle, z. B. Palladiumpulver; die Zersetzung der Oxalsäure durch Metallkatalysatoren erfolgt im Finstern sehr langsam (ähnlich wie bei Schimmelpilzen),[1]) im Lichte aber rasch (Sulc).[2])

Formalin des Handels ist eine 40prozentige Lösung von Formaldehyd in Wasser. Das Präparat geht im Laufe der Monate allmählich (unter Oxydation) in Ameisensäure über; Lichtwirkung kann diesen Prozeß einleiten und befördern. Man muß käufliches Formalin auf Ameisensäure prüfen, was am einfachsten durch Lackmuspapier geschieht; es soll nicht stark sauer reagieren.[3])

Formaldehyd und Sauerstoff gehen bei Gegenwart von Platinschwamm als Katalysator in Kohlensäure und Wasser über; dabei hängt die Reaktionsgeschwindigkeit nicht von der Belichtung ab.[4])

Äther, Aldehyd, Zimtöl, Bittermandelöl, Terpentinöl, Zitronenöl, Xylen oxydieren im violetten Lichte am raschesten (2 bis 3mal rascher als im Dunkeln), langsamer im Grün, Gelb und Rot, am langsamsten bei Lichtausschluß (Chastaing).[5])

Äthyläther gibt unter gleichzeitigem Einfluß von Licht und Sauerstoff bald die Wasserstoffsuperoxydreaktion (Jorissen).[6])

Über die Wirkung des Lichtes auf Äther berichten A. Richardson und E. C. Fortley.[7]) Ältere Versuche des erstgenannten Autors[8]) hatten ergeben, daß auch trockener Äther mit Sauerstoff Wasserstoffsuperoxyd liefert. Die Versuche wurden unter Anwendung möglichst energischer Trockenmittel wiederholt, gaben aber dasselbe Resultat. Ebenso wurde ein früheres Ergebnis bestätigt, nach welchem Äther bei 100 Grad auch im Dunkeln Wasserstoffsuperoxyd bildet. Nur ist es wesentlich, daß nicht alle Flüssigkeit in Dampf übergeht. Als Oxydationsprodukte treten Acetaldehyd und Essigsäure auf. Kohlensäure konnte weder hier, noch bei der im folgenden beschriebenen Oxydation des Amylalkohols nachgewiesen werden.[9])

Amylalkohol gibt bei gleichzeitiger Einwirkung von Licht und Sauerstoff die Wasserstoffsuperoxydreaktion; dabei bildet sich noch Valeriansäure (Jorissen).[10])

---

1) Jorissen (Chem. Zentralbl. 1898. II, S. 1084).
2) Zeitschr. f physik. Chemie. 1899. Bd. 28, S. 720).
3) Jahrb. f. Phot. 1898. S. 378.
4) Euler (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1904. Bd. 37, S. 3411).
5) Annal. chem. phys. 1877. S. 145; Auszug a. d. Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1877. S. 517.
6) Jahrb. f. Phot. 1898. S. 378.
7) Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 22, S. 650.
8) Journ. chem. Soc. 1891. Bd. 51.
9) Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 22, S. 651.
10) Journ. d. Pharm. 1897. S. 59; Phot. Archiv. 1897. S. 103.

Die Wirkung des Lichtes auf Amylalkohol studierten A. Richardson und E. C. Fortley.[1]) Amylalkohol wurde sorgfältig gereinigt und in Gegenwart von Sauerstoff dem Lichte ausgesetzt. Es ergab sich, daß er sehr bald sauer wurde und sich bedeutende Mengen von Wasserstoffhyperoxyd gebildet hatten. Wurde der Versuch bei Gegenwart von Wasser ausgeführt, so fand sich das Hyperoxyd wesentlich im Wasser gelöst vor. Als aber der Versuch unter sorgfältigem Ausschluß von Wasser wiederholt wurde, hatte sich gleichfalls Wasserstoffsuperoxyd in erheblicher Menge gebildet. Sauerstoff allein (ohne Licht) war weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100 Grad wirksam. Die saure Reaktion rührt von Valeriansäure her, die nachgewiesen wurde, und es wird folgendes Reaktionsschema gegeben:

$$2\,C_5H_{11}OH + 3\,O_2 = 2\,C_4H_9COOH + 2\,H_2O_2.$$

Oxydation von Leukobasen durch Lichtwirkung.

Sehr eingehende Studien über die Lichtempfindlichkeit des Fluoresceïns, seiner substituierten Derivate, sowie der Leukobasen derselben publiziert Oscar Gros.[2]) Die von ihm gewonnenen Resultate lassen sich in folgendem kurz zusammenfassen: Die Leukobasen der Triphenylmethan-Farbstoffe sind stark lichtempfindlich, indem durch Licht und Luft aus den farblosen Leukobasen Farbstoffe entstehen. Durch Eintritt der Nitrogruppe in eine Leukobase der Fluoresceïn-Farbstoffe wird die Geschwindigkeit, mit der sich die Leukobase im Dunkeln zum Farbstoffe oxydiert, stark erhöht. Die Farbstoffe der Triphenylmethan-Farbstoffe bleichen bei andauernder Lichtwirkung wieder allmählich aus, wobei sie chemisch durchgreifend verändert werden; dieser photochemische Bleichungsvorgang beruht auf Oxydation. Bei den Leukobasen wirkt der entstehende Farbstoff so lange, als seine Konzentration nicht eine gewisse Grenze überschritten, beschleunigend auf die Oxydation der Leukobase. Durch fremde Farbstoffe wird die Lichtempfindlichkeit der Leukobasen und Farbstoffe stark erhöht; es tritt also sogenannte Farbensensibilisierung (s. S. 46) ein. Auch die katalytische Wirksamkeit der Farbstoffe betätigt sich schon bei außerordentlich geringen Konzentrationen derselben und geht mit steigender Konzentration der Farbstoffe durch ein Maximum. Es ist in hohem Grade wahrscheinlich, daß die Fähigkeit der Farbstoffe, katalytisch zu wirken, durch Lichtabsorption erregt wird. Infolgedessen erstreckt sich die Farbenempfindlichkeit der

---

1) Journ. chem. Soc. 1896. S. 1349—1352.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1901. Bd. 37. S. 157.

Leukobasen nicht nur auf die Strahlen, die von den Leukobasen selbst absorbiert werden, sondern auch auf solche, die von dem entstehenden Farbstoffe absorbiert werden.

Die Leukobasen vieler organischer Farbstoffe oxydieren sich im Lichte und es bilden sich die dazugehörigen Farbstoffe beim Belichten mit sehr lebhaften Farben, so daß E. König, der diese photochemischen Oxydationsprozesse genau studierte, ein Verfahren zur Herstellung farbiger photographischer Bilder (sog. Pinachromie) darauf gründete. Wie König gefunden hat, gelingt die Überführung der Leukobasen in Luft und Licht besonders in einer Mischung mit Nitrozellulose oder Salpetersäureestern des Glyzerins, der Glukose und besonders des Mannits, sehr kräftig. Es lassen sich blaue Bilder mit Hilfe des o-Chlortetraäthyldiamidotriphenylmethans erzeugen, grüne mit Leukomalachitgrün, mit m-Nitro- oder m-Aminotetraätyldiaminotriphenylmethan, rote mittels p-Leukanilin oder Leukorhodaminen, violette mit Hexamethylparaleukanilin, gelbe mit Leukofluoresceïn und Leukoflavanilin. Als bestes Fixierungsmittel für alle Leukobasen erwies sich Monochloressigsäure.[1])

Zur farbigen Photographie stellt man von einem Objekt drei Teilnegative durch blaues, rotes und gelbes Glas her. Ein Blatt Papier wird mit dem Blaukollodium (welches die lichtempfindliche farblose Leukobase eines geeigneten blauen Farbstoffes enthält) übergossen und unter dem entsprechenden Teilnegative dem Licht ausgesetzt. Erscheint das Blaubild genügend kräftig, so wird es in einer zirka 10prozentigen Lösung von Monochloressigsäure fixiert, gewässert, mit einer dünnen, gehärteten Gelatineschicht überzogen und getrocknet. Das trockene blaue Bild wird dann mit Rotkollodium (das die Leukobase z. B. von Rhodamin enthält) übergossen und das entsprechende Teilnegativ so aufgelegt, daß sich die Konturen des Negativs mit denen des Blaubildes genau decken. Man exponiert wieder, fixiert, wäscht und erzeugt so in ganz gleicher Weise das rote Bild und schließlich das Gelbbild. Dieses neue Verfahren wird als Pinachromie bezeichnet.

Ein hübsches Vorlesungsexperiment zur Demonstration der photochemischen Oxydation von Leukobasen zu lebhaft gefärbten Farbstoffen ist folgendes: Man löst eine geeignete Sorte käuflichen Rhodamins in wenig Wasser, fügt etwas Zinkstaub und Essigsäure hinzu, wobei Entfärbung (Bildung der Leukobase) erfolgt; dann wird etwas Natriumacetat beigegeben, mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung der Leukobase mit etwas Kollodium (2prozentiges) vermischt und auf Kreide- oder Barytpapier gegossen. Man läßt im Dunklen trocknen und setzt das Papier teilweise bedeckt oder unter einem Negativ dem Tageslicht aus, wo alsbald ein rotes Lichtbild entsteht.

---

1) König, Phot. Korresp. 1904. S. 521; Zeitschr. f. anorgan. Chemie. Bd. 17, S. 1633.



Chloroform und Jodoform.

Beim Aufbewahren oxydiert Chloroform im Tageslicht durch den Luftsauerstoff zu Phosgen ($COCl_2$). Um etwa sich bildendes Phosgen zu zerstören, versetzt man das Chloroform mit Alkohol bis zu 1 Prozent, weshalb alkoholhaltiges Chloroform haltbarer ist.[1])

L. Allein zeigte, daß Zusatz von Spuren von Schwefel die Zersetzung (Oxydation) des Chloroforms am Licht hindert. Dott erklärt dies dadurch, daß der Schwefel der Oxydation des Chloroforms selbst entgegenwirke.[2])

Jodoform spaltet sich im Gemisch mit Silberpulver im Sonnenlicht, indem sich Jodsilber bildet.[3])

Jodoformlösungen werden im Lichte durch Ausscheidung von Jod dunkel gefärbt, wie zuerst E. Humbert (1856) angab.[4]) Schuyten[5]) fand, daß Luftzutritt den photochemischen Prozeß fördert und daß sich verdünnte Lösungen rascher zersetzen. W. B. Hardy und E. G. Willcock studierten diese Lichtreaktion genauer und bezogen nicht nur Licht, sondern auch Röntgenstrahlen und Radiumstrahlen mit ein; sie fanden, daß Jodoform, gelöst in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Schwefelkohlenstoff, im Lichte bei Gegenwart von Sauerstoff oxydiert wird, wobei die Flüssigkeit purpurfarbig wird und die Stärkereaktion auf Jod eintritt. In der Hitze und unter Einwirkung gewisser Katalysatoren findet die Umwandlung auch im Dunkeln statt. Salze mit einwertigen Anionen beschleunigen die Reaktion, solche mit zweiwertigen verzögern sie. Hat die Reaktion im Lichte begonnen, so schreitet sie auch im Dunkeln noch einige Zeit fort (Hardy und Willcock).[6])

Die Hardy-Willcocksche Lösung von Jodoform in Chloroform verliert bei sehr niedriger Temperatur (— 45° C.) ganz oder in hohem Grade die Lichtempfindlichkeit (E. van Aubel).[7])

Auch Gemische von Jodoform und Vaseline sind lichtempfindlich und färben sich im Sonnenlichte orangerot (E. van Aubel).[7])

Es gibt noch sehr viele andere durch Licht beschleunigte Oxydationsprozesse organischer Verbindungen, welche zum Teil auf S. 111,

---

1) Vergl. E. Biltz, Der Schutz des Chloroforms vor Zersetzungen am Lichte und sein erstes Vierteljahrhundert (1892). — Über Zersetzung von Chloroform bei Gegenwart von Alkohol s. Adrian (Journ. chem. Soc. Sept. 1903. S. 596).

2) Phot. Archiv. 1896. S. 348 aus Pharm. Journ. 1896. S. 249.

3) Chem. Zentralbl. 1897. II, S. 613.

4) Journ. de pharm. et de chim. 3. Serie. Bd. 29, S. 352.

5) Chem. Zentralbl. 1900. II, S. 1007.

6) Ibid. 1903. II, S. 700. — Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 57, S. 347.

7) Physik. Zeitschr. 1904. S. 637.

zum Teil weiter unten beschrieben sind, ohne daß diese Aufzählung erschöpfend wäre; es ist sogar höchst wahrscheinlich, daß ein sehr großer Teil derartiger mehr oder weniger deutlich hervortretender Lichtreaktionen sich der Beobachtung bisher entzogen hat.

Fette Öle. Terpentinöl, Mineralöle, Benzol, Phenol usw.

Die fetten Öle werden im Lichte zähflüssig (Senebier),[1]) indem sie sich allmählich oxydieren, und zwar wirken hierbei die brechbareren Strahlen energischer, als die weniger brechbaren (Cloëz),[2]) Chastaing).[3])

Olivenöl wird in allen seinen Reaktionen durch die längere Exposition an Licht und Luft verändert; es färbt sich mit Salpetersäure jetzt nicht mehr grünlich, mit Natronlauge nicht mehr gelblich, wie früher, sondern weiß; mit der Zeit verliert es sogar die Fähigkeit, durch salpetersaures Quecksilberoxydul zum Erstarren gebracht zu werden (Moschini).[4])

Schweinefett wird an Licht und Luft sauer und ranzig; Krauseminzöl und Kamillenöl gebleicht (A. Vogel), ebenso das rote Palmöl (Zier).[5])

Chinesisches Holzöl (Wood-oil) hat die Eigenschaft, im Lichte fest zu werden. Nach Cloëz[6]) wird dabei die flüssige Elacolsäure in die feste bei 72° C. schmelzende Stearolsäure umgewandelt. Das Festwerden von Holzöl erfolgt nach E. Valenta nur bei gewissen Sorten und zwar läßt sich das Trübewerden im Sonnenlichte direkt beobachten.

Leinölfirnis verharzt sehr rasch im Sonnenlichte und verliert in dünnen Schichten seine Klebrigkeit, besonders rasch bei reichlichem Luftzutritt; es dürfte teils Oxydation, teils Polymerisation vorliegen. In dünnen Schichten oxydiert es sich rasch und wird in Äther unlöslich, so daß Laborde[7]) einen photographischen Prozeß darauf gründen wollte. Bei der langsamen Oxydation von Firnis an Licht und Luft bildet sich Wasserstoffsuperoxyd; deshalb wird gefirnißtes Papier beim Betupfen mit Jodkaliumlösung braun. Das Vorkommen von

1) Eder, Gesch. d. Photochemie (Phot. Korresp. 1881. S. 9 ff.).

2) Compt. rend. 1865. S. 321 und 981.

3) Chastaing, Annal. chem. phys. 1877. S. 145; Auszug a. d. Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1877. S. 517.

4) Jahresber. d. Chemie. 1871. S. 185.

5) Erdmanns Journ. f. techn. Chemie. Bd. 14, S. 33 und 445.

6) Compt. rend. Bd. 81, S. 469 und Bd. 82, S. 501.

7) Bull. Soc. Franç. Phot. 1858. S. 213.

Wasserstoffsuperoxyd auf gefirnißten Flächen ist keineswegs temporär. Das Superoxyd ist noch nach vielen Jahren mittels Jodkalium auf gefirnißten Flächen nachweisbar. Den Ölfarben- und Leinölfirniß-Anstrichen kommt wegen ihres Gehaltes an Wasserstoffsuperoxyd eine gewisse Desinfektionskraft zu (Noerdlinger).[1]

W. Fahrion[2]) gibt eine Übersicht über die den Trockenprozeß des Leinöls und über die Wirkungsweise der Sikkative behandelnde Literatur und betrachtet sodann das Verhalten des Leinöls von dem Gesichtspunkte der Engler- und Weißbergschen Theorie der Autoxydationsprozesse. Er kommt zu dem Ergebnis, daß das vorhandene experimentelle Material noch nicht zu einer einwandsfreien Erklärung des Trockenprozesses im Lichte der Englerschen Autoxydationstheorie genügt.

Die Einwirkung von Licht auf Fette, Öle, Wachse unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit ist bisher noch nicht gründlich studiert worden. Es ist wohlbekannt, daß die fetten Öle und Fette unter dem Einfluß der Belichtung ausbleichen, und in einzelnen Fällen sogar farblos werden. Beispiele der Anwendung der Belichtung für technische Zwecke sind: Bleichen von Leinöl und Leberöl im Lichte. Da die reinen Glyzeride selbst farblos sind, so kann das Licht nur auf die in ihnen aufgelösten fremden Substanzen wirken. Dies wird z. B. bewiesen durch die Tatsache, daß belichtetes Baumwollsamenöl nicht so leicht von Silbernitrat reduziert wird, wie Baumwollsamenöl, das im Dunkeln aufbewahrt wurde. Andere Angaben über die Wirkung von Licht, wie z. B. die Entwicklung größerer Wärmemengen, die die dem Sonnenlichte ausgesetzten Öle in Maumenés Probe[3]) zeigen, oder die Bildung kleiner Mengen Fettsäuren,[4]) bedürfen noch der Nachprüfung, da in allen Versuchen, aus denen Schlüsse gezogen wurden, die Luft nicht streng genug ausgeschlossen war; denn selbst in verkorkten Flaschen, die in direktem Sonnenlicht aufbewahrt werden, findet mit der Zeit eine Diffusion der Luft durch den Kork hindurch statt. Es ist daher wahrscheinlich, daß die beobachteten Vorgänge unter der Einwirkung von Licht und Luft, also auch der in letzterer enthaltenen Feuchtigkeit, stattgefunden haben.

Der Einfluß der Belichtung von Ölen unter Ausschluß von Luft ist auch von Ritsert[5]) untersucht worden. Seine Versuche zeigen, daß,

1) Pharm. Zentralbl. 1894. Bd. 35, S. 730; Chem. Zentralbl. 1895. I, S. 258.
2) Chem.-Zeitung. 1904. Bd. 28, S. 1196; Chem. Zentralbl. 1905. I, S. 305.
3) Beobachtung der Temperaturerhöhung des Öles beim Mischen mit Schwefelsäure.
4) Ballantyne (Journ. Soc. Chim. Ind. 1891. S. 29).
5) Untersuchungen über das Ranzigwerden der Fette. Inaug.-Diss. Berlin 1890.

wenn Luft aufs strengste ausgeschlossen wird, wie z. B. in zugeschmolzenen Glasröhren, selbst lange Belichtung außerstande ist, eine Veränderung hervorzurufen, die schließlich zur Ranzidität führen würde. Mjoën[1]) hat ähnliche Versuche angestellt; jedoch können aus denselben definitive Schlüsse nicht gezogen werden. Man kann höchstens aus denselben folgern, daß die Veränderung des Öles, welche bei der Einwirkung von Licht in Gegenwart von Luft stattfindet, von der bei Ausschluß von Luft eintretenden Veränderung verschieden ist. Ferner ist die Frage unentschieden, ob die Polymerisation der Glyzeride (z. B. in Leinöl) durch Licht allein hervorgebracht wird oder nicht. Es ist daher wünschenswert, unsere spärlichen Kenntnisse hierüber durch systematische Untersuchungen zu ergänzen. Gegenwärtig sind wir also aber nicht zu der sicheren Annahme berechtigt, daß Licht allein, unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit, imstande ist, eine chemische Veränderung der Glyzeride zu bewerkstelligen.[2])

Eine große Anzahl organischer Substanzen, namentlich Kohlenwasserstoffe (Benzin, Benzol, Petroleum), sowie Terpentinöl und viele andere organische Substanzen nehmen an der Luft, begünstigt durch Lichtwirkung, Sauerstoff auf, von dem ein Teil zur Oxydation verwendet wird, während der andere Teil angeblich in Ozon verwandelt wird (Ozonisierung, s. S. 114). Diese Flüssigkeiten bläuen dann Jodkaliumstärke unter Ausscheidung von Jod und bilden beim Schütteln mit Wasser: Wasserstoffsuperoxyd (Schönbein, Fudakowsky u. a.).[3])

Terpentinöl ändert sich im Lichte und erhält oxydierende Eigenschaften;[4]) es entwickelt aber nicht Ozon, wie oft angenommen wird, sondern (bei Gegenwart von Wasser) Wasserstoffsuperoxyd, welches bleichend wirkt.[5]) [Vergl. S. 114.] — Guajakharz-Lösung verhält sich ähnlich (Wender).[6]) [Vergl. S. 371.]

Früher nahm man meistens an,[7]) daß Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd in dem aktiven Terpentinöl enthalten ist; nach Engler

1) Forschungsbericht über Lebensmittel. 1877. S. 195.

2) Dr. J. Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1905. Bd. 1, S. 23.

3) Vergl. Dammer (Handb. d. anorgan. Chemie. 1892. I, S. 402; IV, S. 117).

4) Ganz reines Terpentinöl bewahrt selbst nach 3 Jahre langer Belichtung dieselbe Ablenkung des polarisierten Lichtes, die es ursprünglich besaß (Lemoine, Compt. rend. Bd. 93; Phot. Mitt. Bd. 18, S. 244).

5) Chem. Zentralbl. 1880. S. 752.

6) Österr. Chem.-Zeitung. 1904. S. 533.

7) Schönbein, Über aktives und inaktives Terpentinöl.

und Weißberg[1]) entsteht aber durch Sauerstoffaufnahme im Terpentinöl ein organisches Peroxyd, das leicht zerfällt und seinen Sauerstoff an oxydable Substanzen abgiebt.

Immerhin spielt bei dieser Veränderung des Terpentinöls usw. an der Luft die Mitwirkung des Lichtes eine große Rolle.

Mineralöle absorbieren unter dem Einflusse des Lichtes Sauerstoff und führen ihn in Ozon über, welcher die Körper, mit denen er in Berührung kommt, leicht oxydiert (Grotkowsky).[2])

Ostrejko fand, daß Petroleumprodukte (Solaröl usw.) nach mehrwöchentlichem Einfluß des Lichtes unter Absorption von Sauerstoff nachdunkeln. In analoger Weise wird die Absorption von Stickstoffoxydul, Kohlensäure, Stickstoff im Petroleum durch Lichtwirkung beschleunigt.[3]) [Ähnliches kann man beim Asphalt beobachten. E.]

Naszierender Sauerstoff wirkt auf Benzol bei Gegenwart von Sonnenlicht anders als im zerstreuten Lichte, indem sich nicht im letzteren Falle, wohl aber im ersteren, Phenol bildet (Leeds).[4])

Unreines (nicht genügend rektifiziertes) Benzin färbt sich im Lichte unter Oxydation dunkel (Niepce);[5]) ähnliches gilt vom Dippeltschen Öl (Swindern,[6]) Torosewicz)[7]) und vom Kreosot.

Phenol rötet sich im Lichte infolge einer Oxydation seiner Unreinigkeiten, am meisten im Violett. — Die Rotfärbung von Phenol im Lichte[8]) untersuchten Kohn und Fryer; sie fanden, daß Phenol auch im Finstern allmählich bei Zutritt von Luft und Feuchtigkeit rot wird, und daß Licht diese Aktion beschleunigt.[8])

Wird ein Stäbchen Fichtenholz in verdünntes Phenol, dann in eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Kaliumchlorat getaucht, dann dem Sonnenlichte ausgesetzt, so nimmt es eine charakteristische blaue Farbe an.[9])

Chinon wird bei Gegenwart von Sauerstoff im Lichte rascher braun als im Finstern.[10])

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1899. S. 3046.
2) Dinglers polytechn. Journ. Bd. 191, S. 173.
3) Chem.-Zeitung. 1896; Phot. Archiv. 1896. S. 347.
4) Chem. Zentralbl. 1881. S. 401.
5) Jahresber. d. Chemie. 1855. S. 189.
6) Trommsdorffs Journ. f. Pharm. Bd. 18, S. 221.
7) Buchner (Repert. d. Pharm. Bd. 57 S. 335).
8) Eders Jahrb. f. Phot. 1894. S. 372.
9) Tommasi (Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 14, S. 1834).
10) Wöhler, Neues Handwörterb. d. Chemie. Bd. 2, S. 557.

Alkoholische oder wässerige Tanninlösung hält sich im Dunkeln unbegrenzt lange, absorbiert aber im Lichte Sauerstoff (Jodin);[1] auch reine trockne Gerbsäure gilbt im Lichte rascher, als im Dunkeln nach.

Der Extrakt der grünen Walnüsse dunkelt im Lichte rascher, als im Finstern.[2])

Einfluß des Lichtes auf verschieden konstituierte organische Verbindungen, ihre Zersetzungs- und Additionsprodukte.

Das Licht befördert die Reduktion gewisser organischer Substanzen, wie z. B. der Chinone, bei Gegenwart oxydabler Substanzen:

Chinon und Alkohole geben (nach Ciamician und Silber)[3]) durch Einwirkung des Lichtes und zwar des Lichtes allein Hydrochinon und Aldehyd nach der Hauptreaktion:

$$\underset{\text{Chinon}}{C_6H_4O_2} + \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O} = \underset{\text{Hydrochinon}}{C_6H_6O_2} + \underset{\text{Aldehyd}}{C_2H_4O}$$

Ähnlich verhalten sich viele andere organische Karbonylverbindungen (Aldehyde, Ketone und Chinone).

Mitunter vereinigen und kondensieren sich manche organische Verbindungen unter dem Einflusse des Lichtes, z. B. Chinon mit Benzaldehyd, wobei neben anderen Körpern p-Dioxybenzophenon[4]) usw. entsteht.

Klinger[5]) zeigt, daß sich manche organische Verbindungen besonders leicht durch Sonnenlicht erzeugen lassen, „die man auf chemischem Wege nur durch gewaltsame oder raffinierte Methoden darzustellen vermag." Er fand, daß ätherische Lösungen von Benzochinon, Benzil und Phenanthrenchinon reduziert werden, wobei Aldehyd entsteht;[6]) ferner daß sich Acetaldehyd, Isovaleraldehyd, Benzaldehyd unter dem Einflusse des Sonnenlichtes mit Phenanthrenchinon verbinden.

---

1) Compt. rend. Bd. 59, S. 85.
2) Warner, Stamms neueste Erfahrungen. 1856. S. 53.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 19, S. 2899 und 1901. Bd. 34, S. 1530.
4) Klinger (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1891. Bd. 24, S. 1340). — Vergl. Ciamician und Silber (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1903. II, S. 1582).
5) Liebigs Annal. d. Chemie. 1888. Bd. 249, S. 137.
6) Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 24, S. 1340.

$$\begin{array}{c} C_6H_4CO \\ | \quad\;\; | \\ C_6H_4CO \\ \text{Phenanthrenchinon} \end{array} + \begin{array}{c} C_3CHHO \\ \text{Acetaldehyd} \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_4 \cdot CO \cdot COCH_3 \\ | \qquad\;\; \| \\ C_6H_4 \cdot COH \\ \text{Monoacetylphenanthrenhydrochinon} \end{array}$$

Mit Benzochinon vereinigen sich Isovaleraldehyd und Benzaldehyd ebenfalls unmittelbar, aber in noch merkwürdigerer Weise, indem eine Kernsynthese stattfindet.[1])

Hierbei wirkt das blaue Licht am stärksten.[1]) Das Licht wirkt hierbei ganz eigenartig synthetisch, wie man es bei lebenden Pflanzen in anderen Fällen beobachten kann.

o-Nitrobenzylidenacetophenon wird in ätherischer Lösung durch Sonnenlicht in Indigo und Benzoësäure umgewandelt.[2])

Ein anderes höchst charakteristisches Beispiel der durch Licht bewirkten Isomerisation durch intermolekulare Umlagerung ist die durch Ciamician und Silber entdeckte Umwandlung des o-Nitrobenzaldehyd in o-Nitrosobenzoësäure, sie erfolgt[3]) nach der auf Seite 21 angegebenen Gleichung.

Andere Beispiele der molekularen Umlagerung in organischen Verbindungen sind:

Der p-Chlor-o-Nitrobenzaldehyd geht im Sonnenlichte in p-Chlor-o-Nitrosobenzoësäure über und das o-Nitrobenzylidenanilin lagert sich (nach Sachs und Kempf)[4]) in o-Nitrosobenzoësäureanilid um, nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Nitrobenzylidenanilin}}{C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup NO_2 \\ \diagdown CH:N \cdot C_6H_5 \end{array}} = \underset{\text{Nitrosobenzoësäureanilid}}{C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup NO \\ \diagdown CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array}}$$

Trinitrobenzaldehyd wird durch Licht in schwerlösliche Dinitronitrosobenzoësäure umgewandelt (Kempf und Everding).[5])

Es finden also bei diesen und anderen ähnlichen photochemischen Prozessen intermolekulare Umlagerungen (Oxydation und Reduktion) zwischen der Nitrogruppe und anderen Atomgruppen der organischen Verbindung statt.

Nach den weiteren Untersuchungen von Sachs und Hilpert[4]) scheint es eine allgemeine Regel zu sein, daß aromatische Verbindungen,

---

1) Liebigs Annal. d. Chemie. 1888. Bd. 249, S. 137.
2) Engler und Dorant (Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 28, S. 2497).
3) Ciamician und Silber (Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 34, S. 2040).
4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1903. S. 2707, 3302 und 4374.
5) Ibid. 1903. S. 962.

die in o-Stellung zu einer CH-Gruppe eine Nitrogruppe enthalten, lichtempfindlich sind und unter dem Einfluß des Lichtes sich in Nitrosoverbindungen umlagern, wobei das eine disponible Sauerstoffatom sich an die CH-Gruppe anlagert.

Bei all diesen Reaktionen wirkt Sonnenlicht sehr energisch; auch die Strahlen der Quecksilberbogenlampe mit Quarzglas von **Heräus** zeigen eine gute Wirkung und zwar auf die in Glasgefäßen befindlichen Substanzen ungefähr ebenso schnell wie in Quarzgefäßen (Sachs und Hilpert); es scheint also das brechbarste Ultraviolett für diese Prozesse nicht notwendig zu sein; dagegen war eine Nernst-Lampe von 1000 Kerzen wirkungslos, weil sie offenbar zu arm an Licht selbst zu Beginn des Ultraviolett ist.

Speziell finden Sachs und Hilpert den o-Nitrobenzylalkohol höchst lichtempfindlich, sowohl in fester Form, insbesondere aber in einer Lösung in Benzol; diese wird im Sonnenlicht grünlich und scheidet schon nach 1 Stunde einen hellen, bald braunrot werdenden Niederschlag aus, von der Formel $C_6H_4(NO_2) \cdot CH_2 \cdot OH - H_2O$. Ferner sind o-Nitrophenylmilchsäureketon, o-Nitrobenzylacetat, o-Nitrobenzylchlorid, o-Nitrotoluol lichtempfindlich. Das o-Nitrobenzaldehyd-cyanhydrin gibt nicht das erwartete Nitrobenzoylcyanid, sondern Nitrobenzoesäure.

Der o-p-Dinitrobenzaldehyd verwandelt sich — analog dem o-Nitrobenzaldehyd (Ciamician) — in die schwer lösliche o-Nitroso-p-nitrobenzoësäure (Cohn und Friedländer).[1]

Die Zimmtsäure geht im Sonnenlichte direkt in α-Truxillsäure über und zwar so reichlich, daß diese photochemische Reaktion eine einfache Darstellungsweise der letzteren ist. Wahrscheinlich bildet sich in der Natur die α-Truxillsäure in den Blättern des Erythroxylon coca durch Lichtwirkung aus der Zimmtsäure, welche in dieser Pflanze ebenfalls vorkommt (Riiber).[2]

o-Nitrobenzylidenacetophenon geht im Lichte in **Indigoblau** und Benzoesäure über.[3]

Sehr eingehende Studien über die chemischen Lichtwirkungen auf organische Substanzen stellten, wie des öfteren erwähnt, **Ciamician** und Silber[4] an, welche wir deshalb im nachstehenden im Auszuge mitteilen.

Mehrwertige Alkohole lieferten zuckerartige Körper. Die Lösungen wurden in Röhren oder zugeschmolzenen Flaschen der Lichtwirkung ausgesetzt.

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1902. Bd. 35, S. 1265.

2) Ibid. S. 2908.

3) Engler und Dorant (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1895. Bd. 28, S. 2497).

4) Ciamician und Silber (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1901. Bd. 34, S. 1530 und 2040).

Glukose gibt mit Chinon Glucoson, $CH_2OH(CHOH)_3COCOH$.
Thymochinon und Alkohol geben Hydrothymochinon und Aldehyd.
Phenanthrenchinon und Mannit wirken nur äußerst langsam aufeinander ein.
Ketone und Aldehyde geben mit gewöhnlichem Alkohol Aldehyd- und Pinakonverbindungen, so bei:

Benzophenon:

$$2\begin{pmatrix} C_6H_5 \\ CO \\ C_6H_5 \end{pmatrix} + C_2H_6O = HO\overset{C_6H_5}{\underset{C_6H_5}{C}} - \overset{C_6H_5}{\underset{C_6H_5}{C}}OH + C_2H_4O.$$

Acetophenon:

$$2\begin{pmatrix} CH_3 \\ CO \\ C_6H_5 \end{pmatrix} + C_2H_6O = HO\overset{CH_3}{\underset{C_6H_5}{C}} - \overset{CH_3}{\underset{C_6H_5}{C}}OH + C_2H_4O.$$

Benzaldehyd:

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{2C_6H_5CHO} + C_2H_6O = \underset{\text{Hydrobenzoin nebst Isohydrobenzoin}}{C_6H_5CH(OH)CH(OH)C_6H_5} + \underset{\text{Aldehyd.}}{C_2H_4O}$$

Benzoin gibt ebenfalls Hydrobenzoin und Aldehyd neben sehr viel Harz.
Benzil gibt Benzil-Benzoin:

$$2C_6H_5COCOC_6H_5 \cdot C_6H_5COCH(OH)C_6H_5,$$

was schon von Klinger[1]) beobachtet wurde.

Weiterhin untersuchten Ciamician und Silber das Verhalten von alkoholischen Lösungen von Chinon, Benzophenon, Benzil, Vanillin und Nitrobenzaldehyd gegen mehr oder minder einfarbiges Licht, sowie das von o-Nitrosobenzoesäure in Paraldehyd.

E. P. Kohler[2]) arbeitete über die Einwirkung des Lichtes auf die Cinnamylidenmalonsäure.

Wird nach Ciamician und Silber das o-Nitrobenzaldehyd in alkoholischer Lösung der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt, so bildet sich statt der Säure deren Ester. Da die Säure selbst sich unter dem Einfluß des Lichtes nicht mit den Alkoholen verbindet, so muß die Addition schon zwischen Aldehyd und Alkohol vor sich gehen, und die ganze Reaktion nach dem folgenden Schema verlaufen:

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO \rightarrow NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH)(OC_2H_5) \rightarrow NO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2C_2H_5.$$

Man erhält so in äthylalkoholischer Lösung den o-Nitrosobenzoesäureäthylester, farblose Kristalle, 120 bis 121° Schmp., dessen Schmelze und Lösungen grün gefärbt sind. Man erhält analog in methylalkoholischer Lösung den o-Nitrosobenzoesäuremethylester, 152 bis 153° Schmp. In Isopropylalkohol entsteht nur die freie Säure. m- und p-Nitrobenzaldehyde verhalten sich anders als die o-Verbindung; die entsprechenden Nitrobenzoesäuren entstehen nicht, und die Aldehyde bleiben größtenteils unverändert.[3])

G. Ciamician und P. Silber fanden weiter: Eine Lösung von 60 g Nitrobenzol in 200 ccm 100prozentigem Alkohol ergab, den ganzen Sommer dem Lichte ausgesetzt, 50 g unverändertes Nitrobenzol und 6,6 g Chlorhydrate. Aus diesen wurden abgeschieden: Chinaldin sowie geringe Mengen Anilin, die beim Kochen mit Acetanhydrid neben Acetanilid eine nicht näher untersuchte Verbindung, sowie in den Mutterlaugen

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1886. Bd. 19, S. 1864.
2) Americ. Chem. Soc. 1902. Bd. 28, S. 233.
3) Chem. Zentralbl. 1901. I, S. 1190.

der Acetylderivate eine höchstwahrscheinlich tertiäre, vom Chinaldin verschiedene Base ergaben, deren Pikrat bei 168 bis 169° schmilzt. Das regenerierte Nitrobenzol enthielt geringe Mengen eines aldehydartigen Produktes. Wahrscheinlich entstehen bei dieser Reaktion überhaupt zuerst Anilin und Acetaldehyd, und durch Kondensation des letzteren und durch Reaktion mit Anilin das Chinaldin und die anderen Basen. Die Doebner und v. Millersche Reaktion vollzieht sich demnach auch ohne Mitwirkung so energischer Katalysatoren, wie der Mineralsäuren. Die drei Nitrotoluole (je 10 g in 50 ccm 100prozentigem Alkohol) verhielten sich qualitativ gleich, analog dem Nitrobenzol, aus denen bei der Metaverbindung das entsprechende Methylchinaldin, gegen 260° sich zersetzend, und m-Toluidin abgeschieden wurden. Aus o- und m-Dinitrobenzol, den drei Nitranilinen, sowie aus Nitronaphtalin haben Ciamician und Silber unter denselben Bedingungen nur geringe Mengen brauner Substanzen, aber keine eigentlichen basischen Produkte erhalten. o-Nitropiperonal gibt in Benzollösung im Lichte, analog dem o-Nitrobenzaldehyd, die o-Nitrosopiperonylsäure, $C_6H_2 \cdot (O_2CH_2)(NO)(COOH)$; dagegen bleibt o-Nitrozimtaldehyd im Lichte unverändert. o-Nitrosobenzoesäure hält sich in Benzollösung im Lichte ebenfalls unverändert. o-Nitrobenzaldehyd ergab in 10 ccm Benzol nach neun Monaten Belichtung 1,85 g Nitrosobenzoesäure. Dagegen lieferte in methyl- oder äthylalkoholischer Lösung das Nitrobenzaldehyd oder der Nitrosobenzoesäureäthylester ein höchst kompliziertes Gemenge verschiedener Körper, unter denen Ciamician und Silber auffanden: zunächst vorherrschend den Diäthylester der o-Azoxybenzoldikarbonsäure, Prismen, 81 bis 82° F., und den Nitrobenzoesäureäthylester, ferner noch die Azoxybenzoldikarbonsäure und wahrscheinlich auch kleine Spuren von Anthranilsäureester.[1]) Die Hauptumwandlungen des o-Nitrobenzaldehyds in alkoholischer Lösung unter Einwirkung des Lichtes würden danach folgendem Schema entsprechen:

$$C_6H_4(NO_2)(CHO) \longrightarrow C_6H_4(NO_2)[CH(OH)OC_2H_5]$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_4(NO_2)(CO_2C_2H_5) \longleftarrow C_6H_4(NO)(CO_2C_2H_5) \longrightarrow (C_6H_4CO_2C_2H_5)_2N_2O.$$

Es handelt sich bei dieser Reaktion um einen Prozeß wechselseitiger Oxydation und Reduktion, und gerade derartige Vorgänge werden nach den bisherigen Erfahrungen Ciamicians und Silbers vom Lichte begünstigt.[2])

In Fortsetzung ihrer Untersuchungen haben G. Ciamician und P. Silber dieselben auf die Wirkung einzelner Lichtstrahlen verschiedener Brechbarkeit ausgedehnt. Zu diesem Zwecke haben Ciamician und Silber Lösungen von Farbstoffen benutzt, so, um den am wenigsten brechenden Teil des Spektrums zu eliminieren, eine etwa 10prozentige alkoholische Lösung von Kobaltchlorid, zur vollständigen Absorption der blauen und violetten Strahlen ein konzentrierte gesättigte alkoholische Fluoresceinlösung, zu der noch eine ziemlich konzentrierte alkoholische Lösung von Enzianviolett hinzugefügt wurde, um auch die grünen Strahlen vollständig zu eliminieren und nur die roten Strahlen hindurchgehen zu lassen. Die von Ciamician und Silber beschriebene Versuchsanordnung war kurz die, daß in dem mit dem betreffenden Farbstoffe gefüllten Zylinder die zu untersuchende Substanz in einem Einschmelzrohr in der gewünschten Stellung angebracht war. Das Ergebnis der bisherigen Versuche war, wie vorauszusehen, das: Alle untersuchten Reaktionen werden von den stärker brechbaren Strahlen begünstigt; die roten Strahlen üben gar

1) Vergl. auch Bamberger (Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 33, S. 1939; Chem. Zentralbl. 1900. II. S. 321).

2) Chem. Zentralbl. 1902. I. S. 1190.

[redacted]

keine merkbare oder nur eine sehr schwache Wirkung aus. Jedenfalls folgt auch aus diesen Untersuchungen, daß es sich bei diesen und den früher beschriebenen Reaktionen um eine photochemische, nicht aber etwa um eine durch die Sonnenwärme bedingte Einwirkung handelt.

Experimenteller Teil. I. Chinon. a) Die Lösung von 1 g Chinon in 20 ccm Äther blieb im roten Lichte völlig unverändert, im blauvioletten Lichte dagegen begannen schon nach sechs Stunden sich lange, schwarze Nadeln von Chinhydron abzuscheiden. So deutlich wie in diesem Falle zeigte sich kaum sonst die verschiedene Wirkung der Strahlen. — b) Eine Lösung von 1 g Chinon in 20 ccm absolutem Alkohol, die bekanntlich langsam auch im Dunkeln sich verändert, nahm auch im roten Lichte eine Bräunung an, die aber viel stärker im blauvioletten Lichte vor sich ging, und nur im letzteren Falle war viel Hydrochinon, Chinhydron und Acetaldehyd neben einer schwarzen, amorphen Masse entstanden. — c) Ganz analog verhielt sich eine Lösung von 10 g fein gepulvertem Chinon und 6 g Glyzerin in 20 g Wasser; im blauvioletten Lichte hatte sich das Chinon in eine schwärzliche Masse verwandelt. — II. Benzophenon und Alkohol. Die Lösung von 4 g des Ketons in 20 ccm absolutem Alkohol blieb im roten Lichte unverändert und ergab im blauvioletten Lichte unter schwacher Gelbfärbung Benzopinakon. — III. Benzil und Alkohol. Die im roten Lichte nur eine leichte grünliche Färbung annehmende Lösung ergab im blauvioletten Lichte unter Gelbrotfärbung Kristalle von Benzilbenzoin — IV. Vanillin und Alkohol. Die im roten Lichte klar und farblos bleibende Lösung geht im blauvioletten Lichte unter Gelbfärbung in Dehydrovanillin über. — V. o-Nitrobenzaldehyd. a) In Benzol. Eine Lösung von 0,5 g Aldehyd in 20 ccm Benzol blieb im roten Lichte unverändert, im gelbgrünen Lichte und weit schneller im blauvioletten Lichte ergab sie o-Nitrosobenzoesäure. — b) In Alkohol. In blauviolettem Lichte schieden sich unter Braungelbfärbung neben der o-Nitrobenzoesäure Kristalle von dem entsprechenden Ester ab. — c) In konzentrierter Schwefelsäure. Nur im blauvioletten Lichte trat die bereits von Friswell[1]) beobachtete Umwandlung in eine schwarze Masse auf, deren Natur Ciamician und Silber nicht ermitteln konnten. — VI. o-Nitrosobenzoesäure in Paraldehyd. Die im roten Lichte unverändert bleibende Lösung ergab im blauvioletten Lichte die von Ciamician und Silber bereits früher[2]) erhaltene Verbindung $C_9H_7O_3N$, die noch nicht aufgeklärt werden konnte.[3])

Giacomo Ciamician und P. Silber haben die von Riiber[4]) mitgeteilte Beobachtung, daß trockene Zimtsäure sich am Licht zu α-Truxillsäure polymerisiert (s. S. 360), ebenfalls gemacht; ferner haben schon Bertram und Kürsten[5]) angegeben, daß sich die genannte Säure am Lichte in ein bei 274° schmelzendes Polymeres umwandelt. Beim Belichten einer alkoholischen Zimtsäurelösung erhält man dagegen keine Truxillsäure, sondern nur Zimtsäureäthylester; wird Zimtsäure, in Paraldehyd partiell gelöst, dem Lichte ausgesetzt, so polymerisiert sich ebenfalls nur der ungelöst gebliebene Anteil. — Beim fünf Monate langen Belichten einer Lösung von 3 g Stilben in 15 ccm Benzol entstand ein dimolekulares Stilben, $C_{28}H_{24}$, das schwer löslich ist. — Cumarin

---

1) Proc. Chem. Soc. 1896/97. S. 148; Chem. Zentralbl. 1897. II, S. 547.

2) Vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 35, S. 1080; Chem. Zentralbl. 1902. I, S. 932.

3) Chem. Zentralbl. 1902. II, S. 1087.

4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 35, S. 2908; Chem. Zentralbl. 1902. II, S. 1045.

5) Journ. f. prakt. Chemie. [2] Bd. 51, S. 316.

geht in alkoholischer oder Paraldehydlösung unter dem Einfluß des Lichtes langsam und nur sehr unvollständig in eine Verbindung $C_{18}H_{12}O_4$ über. Dieser Körper scheint identisch mit dem Hydrodicumarin zu sein, das Dyson[1]) durch Hydrieren des Kondensationsproduktes aus Salizylaldehyd und Bernsteinsäure gewonnen hat. Die

$$\text{I. } C_6H_4\langle{}^{O\text{———}CO\ CO\text{———}O}_{CH\text{==}C - CH - H_2C}\rangle C_6H_4 \qquad \text{II. } C_6H_4\langle{}^{O\text{———}CO\ OC\text{———}O}_{CH_2\text{—}C = C - H_2C}\rangle C_6H_4$$

Dysonsche Formel I dürfte jedoch durch II zu ersetzen sein, falls man die Verbindung nicht etwa als ein Tetramethylenderivat auffassen will.[2])

Nach G. Ciamician und P. Silber gibt Benzaldehyd in alkoholischer Lösung neben viel Harz ein Gemisch von den zwei Hydrobenzoinen. Benzaldehyd allein liefert, dem Lichte ausgesetzt, neben Benzoesäure und geringen Mengen von unverändertem Aldehyd als Hauptprodukt ein Harz der Zusammensetzung $9C_7H_6O$, das als ein einfaches Polymerisationsprodukt des Aldehyds erscheint. Vielleicht ist es identisch mit dem in alkoholischer Lösung entstehenden Harz, dem allerdings vorläufig etwa die Formel $4C_{14}H_{14}O_2$ zugeschrieben wird. — Benzaldehyd und Benzylalkohol. Wie in Äthylalkohol, entsteht auch in Benzylalkohol neben unverändertem Ausgangsmaterial und Harz Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin. — Benzophenon und Benzylalkohol. Dabei wird das Keton zum größten Teile zu Benzopinakon reduziert unter Bildung von Benzaldehyd. In zweiter Linie addiert sich der Alkohol an das Keton unter Bildung der Verbindung $C_{20}H_{18}O_2$. Der Benzaldehyd polymerisiert sich dabei zum Teil in das gewöhnliche Harz, zum Teil bildet er mit Benzylalkohol Hydrobenzoine. Entgegen dem Verhalten des Chinons bleibt Benzophenon mit Ameisensäure im Lichte unverändert, liefert aber mit Cymol Benzopinakon. Benzophenon und Benzaldehyd ergaben nur höchst geringe Mengen eines Körpers, $C_{41}H_{34}O_5$. — Benzil und Äthylalkohol. Das dabei entstehende Benzilbenzoin geht bei längerer Insolation hauptsächlich in Harzprodukte über, ferner ließen sich neben unverändertem Benzil Benzoin, Benzaldehyd, Benzoesäure und -ester nachweisen. Ganz analog entsteht aus Benzil und Paraldehyd zunächst Benzilbenzoin, dann Benzoin, in einem Falle merkwürdigerweise auch Desoxybenzoin. — Opiansäure und Äthylalkohol ergaben durch Belichtung den sogenannten Opiansäurepseudoester, indem in diesem Falle das Licht die Esterifizierung stark beförderte. — Alloxan und Äthylalkohol. Hier trat die typische Wirkung des Lichtes auf Alkohole ein, indem Acetaldehyd und Alloxantin, das Pinakon des Alloxans, entstanden. — Aceton. In wässeriger Lösung lieferte Aceton, dem Lichte in einer nicht völlig fest verschlossenen Flasche ausgesetzt, Essigsäure und Ameisensäure, im Einschmelzrohr unter denselben Bedingungen Essigsäure und Methan.[3])

G. Giacomo Ciamician und P. Silber teilen im Anschlusse an ihre früheren Mitteilungen weitere Versuche über das Verhalten ungesättigter Verbindungen im Lichte mit. — Die Polymerisierung der Zimtsäure zu Truxillsäure erfolgt nur im festen Zustande und nicht in Lösung; beim Cumarin hingegen vollzieht sich sowohl in Lösung (Alkohol, Paraldehyd, Benzol), als auch im festen Zustande die Bildung des sog. Hydrodicumarins. — Bei den auf die Veränderung des Stilbens im Lichte bezüglichen Versuchen handelt es sich, wie Ciamician und Silber selbst hervorheben, nicht um eine reine Lichtwirkung, sondern um eine in Gegenwart von Ozon

1) Chem. Zentralbl. 1890. I, S. 525.

2) Ibid. 1903. I, S. 160; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1903. Bd. 35, S. 4128.

3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1903. Bd. 36, S. 1575; Chem. Zentralbl. 1903. I, S. 1397.

[redacted]

sich abspielende, nebenhergehende Autooxydation. — Der Übergang von Maleinsäure in Fumarsäure, der nach J. Wislicenus[1]) im Lichte nur bei Gegenwart von Katalysatoren, wie Brom oder Jod, erfolgt, wird nach den Versuchen von Ciamician und Silber auch ohne die Gegenwart dieser Mittel bewirkt; die Umwandlung geht sowohl in wässeriger Lösung als auch im festen Zustande vor sich.

Ciamician und Silber haben ferner Versuche über das Verhalten der Nitrobenzaldoxime im Lichte gemacht. Nach der von Sachs und Kempf[2]) beobachteten Umwandlung von o-Nitrobenzylidenanilin in o-Nitrosobenzanilid war es nicht unmöglich, daß das Oxim des o-Nitrobenzaldehyds einer ähnlichen Reaktion unter Bildung von o-Nitrosobenzhydroxamsäure erlag. In Wirklichkeit bewirkt das Licht in diesem Falle eine Reaktion ohne Beteiligung der Nitrogruppe, indem einfach eine Isomerisation in der Weise stattfindet, daß die labilere Form, das Antialdoxim, von niedrigerem Schmelzpunkt in die stabilere, das Synaldoxim, von höherem Schmelzpunkt übergeht:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_4(NO_2)\cdot C\cdot H & & C_6H_4(NO_2)\cdot C\cdot H \\ \Vert & = & \Vert \\ HO\cdot N & & N\cdot OH. \end{array}$$

Die Reaktion, welche sich bei den drei Isomeren in gleicher Weise vollzieht, entspricht völlig der Umlagerung maleinoider Säuren in fumaroide. — o-Nitrobenzaldoxim, $C_7H_6O_3N_2$, aus o-Nitrobenzaldehyd nach Gabriel[3]) erhalten, schmilzt bei 102 bis 103°. — Mit Benzol (100 g auf 5 g Oxim) dem Lichte ausgesetzt, geht es nach zwei Tagen in Lösung, aus der gelben Lösung scheiden sich nach und nach (innerhalb ca. 14 Tagen) braune Nadeln ab, die nach einmaliger rascher Kristallisation aus Benzol bei 148 bis 150° schmelzen und beim längeren Erhitzen mit diesem in die Ausgangsverbindung zurückverwandelt werden; es handelt sich also um das o-Nitrobenzosynaldoxim, $C_7H_6O_3N_2$; der niedrige Schmelzpunkt von 136°, den Goldschmidt[4]) für die Verbindung angibt, rührt wahrscheinlich daher, daß das Goldschmidtsche Produkt noch Antioxim in erheblicher Menge enthielt. — p-Nitrobenzaldoxim, nach Gabriel dargestellt, 130° Schmp., liefert beim Stehen mit Benzol im Lichte p-Nitrobenzosynaldoxim. — m-Nitrobenzaldoxim, 121° Schmp., direkt aus Nitrobenzaldehyd nach Gabriel erhalten, bleibt bei der Belichtung in Benzollösung unverändert; dagegen geht das nach der Methode von Beckmann aus diesem Oxim erhaltene Produkt von 95 bis 100° Schmp. bei der Belichtung wieder in die Ausgangsverbindung (121° Schmp.) über; danach scheint in diesem Falle das direkt aus Nitrobenzaldehyd erhaltene Oxim entgegen der bisherigen Annahme die Synform darzustellen; zur definitiven Lösung dieser Frage erachten Ciamician und Silber die Anstellung weiterer Versuche für nötig.

Ciamician und Silber erwähnen noch zu der Beobachtung betreffend den Übergang von Opiansäure in ihren Pseudoester in alkoholischer Lösung im Lichte,[5]) daß diese Esterbildung, entsprechend einer Privatmitteilung von Liebermann an Ciamician und Silber, auch schon im Dunkeln erfolgt. Jedoch konnten Ciamician und Silber eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit im Lichte konstatieren.[6])

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 29. Ref. S. 1080.

2) Ibid. Bd. 35, S. 2704; Chem. Zentralbl. 1902. II, S. 636.

3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 16, S. 520.

4) Ibid. Bd. 26, S. 2101.

5) Ibid. Bd. 36, S. 1581; Chem. Zentralbl. 1903. I, S. 1398.

6) Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 36, S. 4266; Chem. Zentralbl. 1904. I, S. 373.

Von Interesse ist das Verhalten des Gemisches von Benzaldehyd und Nitrobenzol gegen Licht, welches Ciamician und Silber untersuchten.[1] — Dieser photochemische Vorgang ist in der Hauptsache sehr durchsichtig und besteht, analog anderen photochemischen Reaktionen, in der Oxydation des Aldehyds und in der entsprechenden Reduktion des Nitrobenzols; im einzelnen verläuft indessen die Reaktion, wegen der großen Anzahl der entstandenen Körper, durchaus nicht so einfach.

Die einzelnen Produkte, die Ciamician und Silber bei ihren Versuchen abzuscheiden und zu charakterisieren gelang, sind außer Benzoësäure folgende:

$$C_6H_5 \cdot N\begin{matrix} \diagup O \cdot COC_6H_5 \\ \diagdown COC_6H_5 \end{matrix}$$
Dibenzoyl-phenylhydroxylamin.

$$C_6H_5 \cdot N\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown COC_6H_5 \end{matrix}$$
Benzoyl-phenylhydroxylamin.

$$C_6H_4\begin{matrix} \diagup O \cdot COC_6H_5 & (1) \\ \diagdown NH \cdot COC_6H_5 & (4) \end{matrix}$$
Dibenzoyl-p-amidophenol.

$$C_6H_4\begin{matrix} \diagup OH & (1) \\ \diagdown NH \cdot COC_6H_5 & (2) \end{matrix}$$
Benzoyl-o-amidophenol.

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot COC_6H_5$$
Benzanilid.

$$C_6H_5 \cdot N \overset{O}{—} N \cdot C_6H_5$$
Azoxybenzol.

$$C_6H_5N:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$$
o-Oxyazobenzol.

Die photochemische Reduktion des Nitrobenzols mit Hilfe von Benzaldehyd kann in folgender Weise aufgefaßt werden:

In erster Linie, als Hauptprodukt, nach der Benzoësäure, entsteht das Dibenzoylphenylhydroxylamin:

$$C_6H_5 \cdot NO_2 + 2\,C_6H_5 \cdot COH = H_2O + C_6H_5 \cdot N(COC_6H_5)O \cdot COC_6H_5,$$

und es ist möglich, daß durch direkte oder indirekte Umlagerung gleichzeitig in kleiner Menge das von uns unter den Reaktionsprodukten aufgefundene Dibenzoyl-p-amidophenol sich bildet. In diesem Falle würde die Reduktion des Nitrobenzols ohne Bildung von Benzoësäure verlaufen, die augenscheinlich in den anderen, oben erwähnten Körpern zu suchen ist. Annehmen kann man, daß sich als Zwischenprodukt Nitrosobenzol,

$$C_6H_5 \cdot NO_2 + C_6H_5 \cdot CHO = C_6H_5 \cdot NO + C_6H_5 \cdot COOH,$$

bildet, und daß dieses Veranlassung gibt zur Bildung der anderen Körper: es könnte aber auch sein, daß diese letzteren sich direkt aus dem Nitrobenzol bilden.

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1905. Bd. 38, S. 1176.

In diesen Reaktionen wirkt der Benzaldehyd, wie man sieht, in völlig analoger Weise wie bei seiner Umwandelung in Benzoïn, insofern der Aldehydwasserstoff sich abtrennt und die Reduktion veranlaßt. Daß ähnliche Vorgänge durch das Licht begünstigt werden, zeigten zum ersten Male die interessanten Versuche von Klinger,[1] der bekanntlich beobachtete (s. S. 358), daß Benzaldehyd das Chinon in Dioxybenzophenon verwandelt:

$$C_6H_4O_2 + C_6H_5 \cdot CHO = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2.$$

Bezüglich anderer Einzelheiten und verschiedener anderer chemischer Lichtwirkungen verweisen wir auf Ciamician und Silbers Originalabhandlung in den „Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft“ 1905 Bd. 38, S. 1176 u. 1671.

Wir wollen aus diesen Abhandlungen Ciamician und Silbers nur noch das photochemische Verhalten der Aldehyde und Ketone gegen Blausäure, das auch in pflanzenphysiologischer Hinsicht von Interesse ist, erwähnen. — Aceton wurde mit Blausäure im zugeschmolzenen Kolben 5 bis 7 Monate dem Lichte ausgesetzt; die braunschwarze, geringe Mengen eines kohligen Niederschlages enthaltende Flüssigkeit roch dann nach NH_3 und HCN. Es war entstanden: Ammoniumoxalat, Acetonylharnstoff (I.) und ein zweiter Körper, wahrscheinlich α-Oxyisobutyramid (II.)

$$\text{I.}\quad \begin{matrix}(CH_3)_2C-NH \\ | \\ OC-NH\end{matrix} > CO \qquad \text{II.}\quad \begin{matrix}CH_3 \\ CH_3\end{matrix} > C < \begin{matrix}OH \\ CO \cdot NH_2\end{matrix}$$

$$\text{III.}\quad \begin{matrix}CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \cdot NH_2 \\ | \\ COOH\end{matrix}$$

und α-Aminoisobuttersäure (III.) — Im Dunkeln wirkt die Blausäure anders auf Aceton ein; in dem noch nicht näher untersuchten Gemisch waren erhebliche Mengen Acetoncyanhydrin, $(CH_3)_2C(OH) \cdot CN$, nachzuweisen.

Aldehyde reagieren mit verdünnter wässeriger Blausäure im Lichte nur träge (z. B. Acetaldehyd) oder auch gar nicht (Benzaldehyd); weit leichter setzen sich dagegen Aldehydammoniake um. — Acetaldehydammoniak und HCN gibt in der Wärme neben anderen Produkten Imidopropionitril, $CH_3 \cdot CH(CN) \cdot NH \cdot CH(CN) \cdot CH_3$. Als Ciamician und Silber molekulare Mengen der gleichen Ausgangsmaterialien längere

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1891. Bd. 24, S. 1340.

Zeit belichteten, entstand eine dunkelrötlichbraune, nach NH_3, aber nicht nach HCN riechende Flüssigkeit, in der sich etwas Kohle abgeschieden hatte, und die beim Eindampfen im Vakuum eine gelblichbraune, gummiartige Masse hinterließ. Wird dieses Produkt mit Alkohol gekocht, so hinterbleibt eine kristallinische Verbindung $C_6H_{12}O_3N_2$.[1])

o-Nitrosobenzoylanilid ($NO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$) in Benzol gelöst scheidet im Sonnenlichte einen unlöslichen braungelben Körper ($C_{13}H_{10}O_2N_2$) aus. Das 2-4-Dinitrobenzylidenanilin gibt im Lichte einen roten Körper; wird die Lösung dieses Körpers in Aceton auf Papier aufgetragen, so ist das Papier nach dem Trocknen so lichtempfindlich, daß man photographische Kopien bei einer Belichtung mit Magnesiumband in $^1/_2$ Minute herstellen kann (Sachs und Kempf).[2])

Bei den zahlreichen photochemischen Umwandlungen farbloser organischer Substanzen, welche Ciamician und Silber[3]) studierten (s. S. 360), wirkte insbesondere das blaue Licht (nicht das rote). Jedoch gibt es ohne Zweifel viele photochemische Zersetzungen organischer Verbindungen (insbesondere sog. Leukobasen organischer Farbstoffe), bei welchen die weniger brechbaren Lichtstrahlen (rot, gelb, grün) spezifische Wirkungen äußern.

Viele Diazoverbindungen, z. B. die des Karbazols, sind lichtempfindlich. Diazosulfosaure Salze gemischt mit Phenolalkali oder freien aromatischen Aminen geben im Lichte die betreffenden Azofarbstoffe, was zu einer photographischen Kopiermethode (Feers Diazotypie)[4]) ausgenutzt wurde. Diazokarbazol auf Papier wird an den belichteten Stellen so zersetzt, daß es nicht mehr imstande ist mit Phenolen und Aminen sich zu Farbstoffen zu kuppeln (Ruff und Stein). Hierbei entspricht die Wirkung des Lichtes jener der Wärme (Andresen).[4])

Über die Lichtempfindlichkeit von Diazoverbindungen, besonders von Diazokarbazol, haben O. Ruff und V. Stein[5]) gearbeitet.

Das Diazokarbazol aus 3-Amidokarbazol liefert mit Phenolen und Aminen gekuppelt substantive, zum Teil sehr lichtechte Farbstoffe, die sich ihrer gedrückten, meist braunen oder violetten Nuancen halber zwar wenig zur praktischen Verwertung

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 38, S. 1671; Chem. Zentralbl. 1905. I, S. 1140 und 1530.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1902. S. 2715 und 2716.

3) Ibid. 1902. Bd. 35, S. 3994.

4) Vergl. Feer; ferner Green, Cross und Bevan; Andresen; Ruff und Stein (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1902. Bd. 34. S. 1668); vergl. Bd. IV dieses Handbuches.

5) O. Ruff und V. Stein (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1901. Bd. 34, S. 1658).

[redacted]

in der Farbstofftechnik eignen, die aber besonders bei der Verwendung von Naphtolen Kopien photographischer Bilder mit sehr hübschen Tönen geben. Setzt man nämlich Papier, welches mit einer Lösung von Diazokarbazol oberflächlich getränkt wurde, unter einem Diapositiv der Wirkung des Lichtes aus, so wurde das Diazokarbazol an den lichtdurchlässigen Stellen so zersetzt, daß es nicht mehr imstande ist, mit Phenolen oder Aminen zu kuppeln. An den von Licht nicht oder weniger berührten Punkten behält es aber diese Fähigkeit, und das Bild kann, nachdem es hinreichend kopiert ist, durch Einlegen in alkalische Naphtollösung in der gewünschten Nuance entwickelt und fixiert werden.

Der Gedanke, Diazoverbindungen zur Herstellung photographischer Papiere zu verwenden, kommt bereits in der Patentliteratur im Jahre 1889 vor. Nach einer Beobachtung von A. Feer, D. R.-P. 53455 (1889), reagieren nämlich diazosulfosaure Salze ($RN:NSO_3Na$) mit Phenolalkali oder freien aromatischen Aminen unter dem Einfluß von Sonnen- oder elektrischem Lichte ganz allgemein so, daß der betreffende Azofarbstoff gebildet wird. Zur Erzeugung photographischer Bilder wird also das Papier mit einer gemischten Lösung aus diazosulfosaurem Salz und Phenolalkali resp. einem Amin imprägniert, im Dunkeln getrocknet und dann vom Negativ bedeckt dem Lichte ausgesetzt; dadurch wird an den vom Lichte getroffenen Stellen ein unlöslicher Azofarbstoff gebildet; die löslichen Anteile können mit Wasser oder verdünnter Salzsäure ausgewaschen werden, wodurch das Bild dann fixiert wird. Dies Verfahren liefert im Gegensatz zu den vorher erwähnten negative Bilder.

Green, Cross und Bevan[1]) haben sich im Jahre 1890 ein Verfahren patentieren lassen, welches darauf beruht, daß die Diazoverbindungen des Primulins resp. der Thioamidbasen durch Licht derart zersetzt werden, daß sie nicht mehr zu kuppeln vermögen.

Andresen[2]) hat für den gleichen Zweck die beiden Naphtylamine empfohlen, und zugleich gelang ihm der Nachweis, daß die Wirkung des Lichtes auf Diazoverbindungen in ihrem chemischen Effekt derjenigen der Wärme entspricht und sich also durch die folgende Gleichung ausdrücken läßt:

$$RN:NCl + H_2O = R \cdot OH + N_2 + HCl.$$

Die Versuche von Ruff und Stein ergaben, daß der Einfluß von Substituenten auf die Lichtempfindlichkeit des Diazobenzolchlorids durch negative Substituenten erhöht wird. Das Chlor verhält sich hierbei wie ein positiver Substituent — eine Beobachtung, die bei aromatischen Derivaten häufig gemacht wird. Die negative Nitrogruppe wirkt von der o-Stellung aus am meisten die Empfindlichkeit verstärkend, weniger in der p-Stellung und weitaus am geringsten in der m-Stellung. Die positive Methylgruppe wirkt entsprechend schwächend am meisten in o- und p-Stellung, während die m-Verbindung am raschesten zersetzt wird. Weiterhin wächst die Lichtempfindlichkeit mit der Zahl der in den Kernen enthaltenen Atome.

Auch R. E. Liesegang stellte mit dem Primulinverfahren von Green, Cross und Bevan Versuche an.[3])

Orton, Coates und Burdett[4]) untersuchten den Einfluß des Lichtes auf wässerige und andere Lösung verschiedener hoch substituierter Diazoverbindungen,

1) Green, Cross und Bevan (Chem. News. 1890. Bd. 62, S. 280).

2) Phot. Korresp. 1895.

3) Liesegang, Photochemische Studien. 1894. I, S. 45.

4) Proc. Chem. Soc. Bd. 21, S. 168 und 296; The Phot. Journ. 1905. Bd. 45, Seite 225.

welche bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln beständig sind, aber im Sonnenlichte rasch eine charakteristische Zersetzung erleiden. Die s-Tribromdiazobenzene-Salze verändern sich selbst beim Kochen wässeriger Lösungen wenig, aber werden vom Sonnenlicht unter Bildung von s-Tribromophenol und Stickstoff zersetzt; auch die Lösung in Alkohol, sowie die in Essigsäure erwies sich lichtempfindlich und zwar verläuft die Lichtreaktion (Bildung von Anisolen oder Phenetolen) anders als die Zersetzung durch Hitze.

Manche Diazoverbindungen zersetzen sich im Lichte fast so rasch wie Chlorsilber (West).[1]) (Vergl. Primulinprozeß Bd. IV dieses Handbuches.)

Photographien mittels diazotierter o-Amidosalizylsäure.[2]) Die o-Amidosalizylsäure wird in verdünnter Salzsäure gelöst und mit der gleichen molekularen Menge Natriumnitrit kalt behandelt. Das Diazoprodukt fällt aus, wird abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen, zum Entfernen der Mineralsäuren und Salze. Die so erhaltene Substanz ist gelb, etwas löslich in Wasser und Alkohol, stark löslich in Alkali; sie färbt sich am Lichte schnell rot. Das Produkt wird in verdünnten Alkalien, am besten in Ammoniak oder Natriumkarbonat, gelöst. Darauf werden die Papiere mit dieser Lösung überstrichen oder getränkt oder mit einer durch dieselbe Substanz empfindlich gemachten Gelatinelösung bedeckt und im Dunkeln getrocknet. Das so hergestellte Papier wird unter ein Negativ gebracht und dem Lichte ausgesetzt; es erscheint ein rotes Bild auf gelbem Grunde, welches mit Wasser fixiert wird. Das erhaltene Bild ist rot und lichtecht und kann mit Metallsalzen, wie Eisenchlorid, Bleiacetat, Kobaltnitrat, sowie auch mit Kalk- und Barytwasser in verschiedenen Nuancen getont werden. Die substituierten Derivate der o-Amidosalizylsäure geben allgemein dieselbe Reaktion.[3])

Über farbige Bilder mittels des Diazotypprozesses s. Bd. IV dieses Werkes.

Chinin.

Die Lösung der Chininsalze (Pasteur), sowie trocknes oder feuchtes schwefelsaures Chinin bräunt sich an der Sonne (Leverkähn, Kastner): es bildet sich Chinidinsulfat, besonders unter dem Einflusse jener Strahlen, welche Fluoreszenz erregen (Chastaing).[4])

Das Sulfat des Chinins ($C_{20}H_{24}N_2O_2$) wird im Lichte gelb und geht, ohne sich zu oxydieren, unter Wasseraufnahme in Chinidin

---

1) Phot. Mitt. 1885. S. 302.

2) M. Schoen, D.R.-P. vom 13. April 1899, Nr. 111416; Phot. Mitt. Bd. 37, S. 263.

3) Chemikerzeitung. 1900. S. 427.

4) Annal. chem. phys. 1877. S. 145; Ausz. a. d. Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1877. S. 517. — Eder, Über die chemischen Wirkungen des farbigen Lichtes. 1879; Ausz. a. d. Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1880.

[redacted]

($C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2H_2O$) über. Deshalb hält man bei der Herstellung des Chinins die Fabriksräume dunkel. Hierbei wirken nur jene Strahlen, welche die Fluoreszenz erregen, das sind die ultravioletten (Pasteur und Chastaing).

Die Oxydation von Chinin durch Chromsäure untersuchte E. Goldberg. Eine Lösung von Chininsulfat reduziert Chromsäure nur im Lichte mit merklicher Geschwindigkeit. Wirksam sind, dem Draperschen Gesetze entsprechend, nur die Strahlen, die absorbiert werden, nämlich blaue, violette und die diesen benachbarten ultravioletten Strahlen. In Bestätigung des Gesetzes von Bunsen und Roscoë ergab sich, daß die chemische Wirkung einer bestimmten Strahlengattung dem Produkte aus Intensität und Belichtungsdauer proportional ist. Der Verlauf der durch Titration der Chromsäure mit Jodkalium und Natriumthiosulfat verfolgten Reaktionen ist scheinbar monomolekular. Berücksichtigt man aber, daß bei abnehmender Konzentration die mittlere Lichtstärke wegen der Verringerung der Absorption steigt, so ergibt sich, daß die Reaktion bimolekular ist. Zusätze, die die Fluoreszenz der Chininlösung schwächen, verringern auch die Reaktionsgeschwindigkeit, ohne daß in allen Fällen der Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit quantitativ hierdurch erklärt werden könnte.[1]) Über den Einfluß der Erhöhung der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit photochemischer Prozesse s. S. 76.

Harze.

Bei vielen Harzen wird die Oxydation im Lichte beschleunigt. Guajakharz färbt sich im Lichte dunkler (Hagemann 1782);[2]) Guajakpulver, oder mit dessen weingeistiger Lösung bestrichenes Papier färbt sich im weißen oder violetten Lichte grün bis blau (Oxydation), im roten unter Reduktion wieder gelb (Wollaston 1802,[3]) Herschel).[4]) Die Bläuung erfolgt im Spektrum von *H* bis *P*; das Maximum der Wirkung liegt bei *M* (Becquerel).[4]) — Über Guajaktinktur s. S. 365.

J. North in New York nahm ein deutsches Patent (Nr. 62662 vom 20. Mai 1891 ab) über die Herstellung von Photographien mittels Guajaretinsäure als lichtempfindliche Substanz. Die Säure des Guajakharzes (Guajaretinsäure $C_{20}H_{26}O_4$) ändert ihre Eigenschaften unter dem Einflusse des Lichtes. Die frisch bereitete Säure ist in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Essigsäure, Benzol löslich, nach der Belichtung wird sie schwer oder nicht löslich. Es soll im Lichte Guajakonsäure ($C_{19}H_{22}O_6$) gebildet werden. Ähnlich verhalten sich die Salze der Guajaretinsäure,

1) Zeitschr. f. physik. Chemie; Chem. Zentralbl. 1902. S. 181; Eders Jahrb. f. Phot. 1903. S. 416.

2) Siehe Eder, Geschichte d. Phot. 1905. S. 72, 99, 121, 156 und 157.

3) a. a. O. S. 121.

4) Becquerel, „La Lumière“. 1868.

sowie Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsprodukte. Gewisse Farbstoffe beschleunigen die Wirkung. North gibt genaue Rezepte für die Darstellung der Säure und der lichtempfindlichen Mischung aus Guajakharz.[1])

Mastix, Sandarak, Gummi animae bleichen im Lichte aus, andere (Ammoniakgummi, Gummigutt) werden dunkler (Senebier).[2])

Dünne Schichten von Asphalt[3]) verlieren durch Lichtwirkung ihre Löslichkeit in einer Mischung von Steinöl und Lavendelöl (Nicéphore Niepce),[4]) ferner in Steinöl und Benzin (Niepce de Victor),[5]) in Terpentinöl, Benzol, Petroleumäther; der zuvor in Äther lösliche Teil wird nunmehr in diesem Lösungsmittel unlöslich (Mac-Pherson,[6]) Lemercier und Lerebours).[7]) Für diese Versuche trägt man eine Lösung von syrischem Asphalt in Benzol oder Chloroform auf Glas, Stein oder Metall auf.

Das Unlöslichwerden des Asphalts beruht in einer Oxydation, indem es weder im Vakuum (Chevreul),[8]) noch in einer Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphäre (Niepce)[9]) oder unter einem dicht aufgeklebten Kollodiumhäutchen (Schrank)[10]) stattfindet. Auch Voitech fand, daß das Unlöslichwerden des Asphalts in erster Linie auf einer Sauerstoffaufnahme beim Belichten beruht (1905), und zwar ist Gewichtsvermehrung des durch mehrere Tage dem Sonnenlichte bei Gegenwart von Sauerstoff ausgesetzten Asphaltes und Absorption des Sauerstoffs durch den Asphalt nachweisbar. Kayser[11]) fand allerdings keine Gewichtsvermehrung (jedoch ist nach Voitech[12]) diese Angabe unrichtig);

1) Phot. Archiv. 1892. S. 173.

2) Eder, Geschichte d. Photographie, 3. Aufl. Halle a. S. 1905. S. 73.

3) Edward L. Nichols untersuchte einige optische Eigenschaften des Asphalts; er fand, daß 0,03 mm dicke Asphaltschichten auf Glas sehr gut das Gelb nächst der Fraunhoferschen Linie *D* absorbieren, während rotes Licht gut durchdringt. Vergleiche mit Asphalt und feinverteiltem Kohlenstoff bringen Nichols zu der Vermutung, daß die Farbe des Asphalts durch Kohlepartikelchen verursacht werde, welche suspendiert seien. Er meint, der Asphalt wird empfindlicher werden, wenn man die harzigen (vielleicht [?] farblosen) Asphaltbestandteile isolieren könne (Eders Jahrb. f. Phot. 1903. S. 413). Vergl. auch Kayser, Untersuchungen über die natürlichen Asphalte. Nürnberg 1879.

4) Compt. rend. Bd. 9, S. 255.

5) Dinglers polytechn. Journ. Bd. 134, S. 302; Bd. 139, S. 37.

6) Jahresber. d. Chemie. 1855. S. 189.

7) Dinglers polytechn. Journ. Bd. 132, S. 65.

8) Ibid. Bd. 134, S. 297.

9) Ibid. Bd. 139, S. 37; Jahresber. d. Chemie. 1855. S. 188.

10) Phot. Korresp. 1871. S. 8.

11) Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 26, S. 345.

12) Voitech stellte mit Asphalt Versuche an der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien (1904) an.

[redacted]

ferner wird der durch Belichten unlöslich gewordene Asphalt durch Schmelzen wieder löslich, weshalb Kayser den Prozeß als Polymerisation erklären will; auch Roloff hält dies Unlöslichwerden des Asphalts für eine Photopolymerisation;[1] jedoch dürfte trotzdem der Hauptsache nach keine Polymerisation sondern Oxydation vorliegen, weil in einer Stickstoffatmosphäre der Asphalt im Sonnenlichte fast gar nicht unlöslich wird (Voitech); aber auch im Finstern macht andauerndes Erhitzen auf 100° C. den löslichen Asphalt allmählich schwer löslich; beim starken Erhitzen aber kann der im Lichte unlöslich gewordene Asphalt wieder löslich werden (Voitech). Der in Äther unlösliche, in Chloroform lösliche Teil des Asphalts ist der lichtempfindlichste (Kayser).[2] Man kann diesen lichtempfindlichsten Bestandteil aus dem Asphalt durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Äther gewinnen; er wird dann mit Äther gewaschen, getrocknet und neuerdings in Benzol gelöst.

Auf den Asphalt wirkt das ganze sichtbare Sonnenspektrum ein (Draper).

Auch der in Benzin lösliche Teil des festen Steinkohlenteerpechs wird, in dünner Schicht insoliert, in Benzin oder Benzin-Terpentinöl unlöslich (Biny).[3]

Kayser[4] hält einen Schwefelgehalt des natürlichen Asphalts für einen notwendigen Bestandteil: Asphalt ist ein geschwefelter Kohlenwasserstoff; ebenso Peckham[5] und Clifford Richardson;[6] dem Gehalt an Sauerstoff schreibt Kayser eine untergeordnete Bedeutung zu.

Inkorporieren von Schwefel erhöht die Lichtempfindlichkeit des Asphalts. Kolophonium mit Schwefel geschmolzen wird lichtempfindlich (Valenta).[7]

Über die chemischen Eigenschaften des Asphalts handelt ausführlich das Werk: H. Köhler, „Die Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte". Braunschweig 1904. — Die photographischen Asphaltprozesse sind im 4. Band dieses Werkes beschrieben.

Zucker.

Zucker wird nach Gillot durch Mineralsäuren im Lichte rascher in Invertzucker übergeführt. Blauviolettes Licht und Ultraviolett wirkt mehr als Gelb oder Rot.[8]

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 26, S. 345.
2) Phot. Korresp. 1879. S. 171.
3) Phot. Wochenbl. 1881. S. 234.
4) Kayser, Untersuch. über die natürl. Asphalte. 1879.
5) Wagners Jahresber. 1898. S. 1205.
6) Köhler a. a. O. S. 80.
7) Phot. Korresp. 1891. S. 362.
8) Journ. Chem. Soc. 1901. S. 127.

F. G. Wiechmann[1]) beobachtete, daß konzentrierte Lösungen von teilweise invertiertem Zucker unter dem Einfluß des Sonnenlichtes viel schneller kristallisierten, als bei Lichtabschluß.

Photochemische Veränderungen verschiedener organischer Verbindungen, deren Reaktionsverlauf nicht näher bekannt ist.

α-Naphtol färbt sich am Lichte allmählich rötlich braun, das β-Naphtol dagegen gelblich (E. Vogel).[2])

R. J. Friswell beschreibt als neue Photometersubstanz zur Bestimmung der chemischen Wirkung des Lichtes eine Lösung von Nitrobenzol in konzentrierter Schwefelsäure, welche im Lichte dunkler wird: Sonnenlicht bewirkt Schwärzung binnen wenigen Minuten, während im Finstern die Lösung unverändert bleibt.[3])

Die farblose Lösung des Nitrosobutans wird im Lichte blau.[4])

Sterilisierte Lösungen von Harnsäure, Hippursäure, Karbamid, Peptone, Tyrosin, Leucin, Kresol, Benzol werden im Sonnenlichte verändert; nicht aber Milchsäure, Glyzin und Kreatin.[5])

Graphitsäure wird schwarz (Brodie). — Nitrokuminsäure gibt einen roten Niederschlag (Gibbons). Die Nitrokuminsäure gibt im Lichte eine rote, gleichfalls saure Substanz von fast gleicher Zusammensetzung.[6])

Huminsäure, welche man bei Einwirkung von Salzsäure auf Zucker oder Stärke erhält, verliert im Sonnenlichte die schwarze Farbe und wird gelb unter Entwicklung von Kohlensäure. Dasselbe geschieht bei der aus Pflanzenerde erhaltenen Huminsäure.[7])

Gebrüder Lumière nahmen ein Patent auf einen Pigmentprozeß ohne Bichromat. Gewisse Diazoverbindungen, z. B. die Tetrazoverbindung des Diamidokarbazols (vergl. S. 368), des Äthoxybenzidins und Diamidophenols geben mit Gelatine (Pigmentpapier) Mischungen, welche durch Belichtung im Wasser unlöslich werden[8]) (der Prozeß ist weniger lichtempfindlich als der Chromat-Gelatine-Prozeß).

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1896. Bd. 20, S. 628; Jahrb. f. Phot. 1897. S. 366.
2) Phot. Mitt. Bd. 37, S. 71.
3) Brit. Journ. of Phot. 1897. S. 517; Chem. Soc.
4) E. Bamberger und R. Seligmann, (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1903. I, Seite 691.)
5) Rapp (Journ. Chem. Soc. 1904. S. 69).
6) Paterno und Fileti (Fortschr. d. Physik. 1876. S. 621).
7) Berthelot und André (Compt. rend. 1892. Bd. 114, S. 41).
8) Bull. Soc. franç. 1900. S. 581.

[redacted]

Santonin wird im Lichte gelb und die Kristalle zerspringen (Merk, Trommsdorff, Heldt); es bildet sich Photosantonin.[1])

Die Metallverbindungen des Saccharins sind lichtempfindlich, z. B. Gemische von Baryumsaccharinat und Ferrisulfat (zu gleichen Molekülen) geben einen Niederschlag von Baryumsulfat, während Ferrisaccharinat gelöst bleibt. Letzteres macht gelatiniertes Papier lichtempfindlich. Man kopiert und entwickelt mit Ferro- oder Ferricyaniden, Amidophenolen, welche färbende Produkte geben usw. Ähnlich verhalten sich die Mangani-, Cobalti-, Ceri-Saccharinate.[2])

Die Einwirkung des Sonnenlichtes auf Enzyme ist im allgemeinen gering.[3])

Nach Fittig ist die Atronylensulfosäure sehr lichtempfindlich.[4])

Das α-Tetrachlorketodihydronaphtalin verfärbt sich beim Belichten (Zincke).

C. Liebermann fand, daß die Cinnamylidenmalonsäure im Lichte rasch zersetzt wird.[5])

C. Engler und K. Dorant fanden, daß Benzyliden-Orthonitroacetophenon im Sonnenlichte sich intensiv blau färbt, indem sich Indigoblau bildet.[6])

Das Tetramethyldiamidodiphenylmethanoxyd ist ungemein empfindlich gegen Tageslicht, insbesondere gegen direktes Sonnenlicht. Tränkt man Filtrierpapier bei Lampenlicht mit der vollständig farblosen Lösung des Körpers in Petroleumbenzin, legt auf dasselbe eine zum Teil mit schwarzem Papier beklebte Glasplatte und setzt dann das Ganze der Sonne aus, so werden die belichteten Stellen augenblicklich rot gefärbt, während die beschatteten farblos bleiben. Auch die kristallisierte Substanz unterliegt am Sonnenlichte einer solchen Rötung, ohne indessen dabei selbst nach wochenlangem Stehen merkbar an Gewicht zuzunehmen. — Die Monosulfosäure des Tetramethyldiamidodioxytriphenylmethan ist in geringem Grade gegen Licht empfindlich.[7])

E. Schulze und E. Winterstein studierten das Verhalten des Cholesterins gegen das Licht. Der Schmelzpunkt eines reinen Cholesterinpräparats (Schmelzpunkt 146,5°) war nach ungefähr zweijähriger Bestrahlung durch die Sonne geändert; die Substanz sinterte bei 108°, zerfloß bei 115°, war bei 135° total geschmolzen und war

1) Sestini (Jahresber. d. Chemie. 1864. S. 593; 1866. S. 680).
2) A. u. L. Lumière, franz. Patent vom 19. Dez. 1899, Nr. 295536).
3) Emmerling (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1902. Bd. 34, S. 3811).
4) Liebigs Annal. f. Chemie. Bd. 206, S. 34.
5) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1895. S. 1438.
6) Ibid. 1895. S. 2497.
7) J. Biehringer (Journ. f. prakt. Chemie. 1896. Bd. 54, S. 230 u. 254).

gelb gefärbt. Nimmt man die Belichtung in einem mit CO_2 gefüllten und dann zugeschmolzenen Rohr vor, so ist innerhalb vier Monaten keine Veränderung zu konstatieren. Ein aus einem Pilz dargestelltes Cholesterin scheint gegen Licht besonders empfindlich zu sein. — Beim Umkristallisieren bleibt das Umwandlungsprodukt in der Mutterlauge; es ist harzartig und wenig löslich in Toluol. Bei Behandlung mit $CHCl_3$, H_2SO_4 und Essigsäureanhydrid färbt es sich gelblich, wird dann mißfarben und schließlich braungrün. Bei Behandlung mit Vanillin und konzentriertem Chlorwasserstoff wird reines Cholesterin schwach grün, belichtetes wird schnell rot.[1])

Fester Kautschuk wird nach Swan durch das Licht unlöslich in Benzol und Terpentinöl, aber löslich in Alkohol.[2]) Auch in Benzin gelöster Kautschuk wird nach längerer Einwirkung von Luft und Licht unter Oxydation verändert, indem in Alkohol und Äther-Alkohol ein größerer Teil löslich wird; im Dunkeln erfolgt der Prozeß viel langsamer (Eder und Tóth).[3]) Das Vulkanisieren des Kautschuks wird durch Licht gerade so, wie durch Wärme bewirkt (Seely).[4])

Stärkekleister ist lichtempfindlich und wird nach Niepce de St. Victor und Corvisart[5]) im Sonnenlichte zunächst in eine dem Inulin ähnliche Substanz, dann in Dextrin und Zucker umgewandelt, während das im Dunkeln nicht geschieht.

Die Wirkung des Lichtes auf Pflanzen ist sehr intensiv (vergl. S. 32), die Pflanzen reagieren auf Lichtreize; die Blätter werden stets mit der Oberseite den Strahlen zugewendet, so daß sie den vollen Lichtgenuß haben. Doch vermögen sich gewisse Pflanzen an sonnigen Standorten gegen zu heftige Bestrahlung zu schützen, indem sie ihre Blattflächen senkrecht stellen, so daß sie nur von der auf- und untergehenden Sonne voll getroffen, von der heißen Mittagsonne aber nur gestreift werden können. Dadurch nehmen sie natürlich die Richtung Nord-Süd ein und sind so zu „Kompaßpflanzen" geworden. Intermittierendes Licht wirkt wie auf unser Auge auch auf die Pflanze intensiver als gleichmäßiges. Der kleine Pilz Pilobolus hat die Tendenz, seine Sporen dem Lichte entgegenzusenden. Er richtet also, kaum aus dem warmen dunklen Nährmedium hervorgekrochen, die schwarzen Sporangien der Lichtquelle zu. Zur Zeit der Reife werden die Sporen

1) Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. 43, S. 316—319. 1904. Zürich. Agrikulturchem. Lab. d. eidgenöss. Polyt. — Chem. Zentralbl. 1905. Bd. I, S. 218.

2) Dinglers polytechn. Journ. Bd. 199, S. 511.

3) Phot. Korresp. 1881. S. 29.

4) Dinglers polytechn. Journ. Bd. 179, S. 87.

5) Compt. rend. Bd. 40, S. 368.

heftig geradeaus fortgeschleudert; war die Lichtquelle eine Laterne, so finden wir sie genau um das Zentrum der Lichtscheibe herum angeflogen, ein Beweis, wie vortrefflich sie gezielt waren. Stellt man eine Reihe von Wickenkeimlingen genau in die Mitte zwischen zwei photometrisch sorgfältig als gleich stark befundene Flammen, so neigt sich alsbald die ganze Reihe der Pflänzchen nach der einen Flamme zu. Die Wicke beweist damit, daß sie noch ein Plus an Lichtintensität in dieser Flamme spürt, welches für unser Auge und die feinen Lichtmessungsapparate nicht mehr wahrnehmbar ist. Durch das Licht werden auch die Schwärmsporen der Algen in ihren Bewegungen bestimmt; während sie bei Dunkelheit ziellos im Wasser umherschwimmen, wenden sie sich bei Belichtung augenblicklich dem Lichtstrahl zu oder kehren sich bei zu starkem Licht ebenso entschieden ab.[1])

Tappeiner und seine Schüler entdeckten 1900, daß fluoreszierende Farbstoffe im Lichte ihre Wirkung auf lebende Organismen, tierische Gewebe, Infusorien, Enzyme und Toxine ändern. Besonders wirksam sollen Farbstoffe der Gruppe des Acridins, Phenoxazins und Thiazins sein. Er nennt dies „photodynamische Wirkung“, über welche von Dreyer, Halberstädter, Ledoux-Lebard, Straub, Jodlbauer viel debattiert wurde.[2])

Farbstoffe; Ausbleichen im Lichte.

Das Licht bewirkt in den meisten Fällen die Zerstörung von organischen Farbstoffen — das Ausbleichen derselben —; in anderen (aber selteneren) Fällen führt es farblose Körper in gefärbte über, wie bereits auf S. 351 beschrieben ist; meistens dürften Oxydationserscheinungen vorliegen, jedoch sind auch Reduktionserscheinungen nicht ausgeschlossen.

Die älteste Beobachtung, daß Licht die Entstehung von Farben begünstigen kann, bezieht sich wohl auf den roten Farbstoff der Purpurschnecke (Purpur des Altertums). [Vergl. „Geschichte der Photographie“. Bd. I. 1905 dieses Handbuches.]

Der Purpur der Alten bildet sich nur unter dem Einfluß des Lichtes. Die färbende Sekretion der Weichtiere (Purpura lapillus) ist ursprünglich blaßgelb. Dem Lichte ausgesetzt wird es sowohl für sich als auf Linnen aufgetragen purpurfarben. Die gelbe alkoholische Lösung wird im Lichte purpurn. Ein Stück weißen Leinenzeuges mit diesem Stoffe getränkt und dem Sonnenlichte ausgesetzt geht

1) V. Grafe („Die Zeit“. 1904. Nr. 429).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1904. Bd. 50, S. 125.

durch Gelb, Grün, Blau in Purpur oder Scharlach über unter gleichzeitiger Entwicklung eines starken an Knoblauch oder Asa foetida erinnernden Geruches. Tageslicht ist unerläßlich für das Zustandekommen dieser Farbenentwicklung, sie geht sowohl in der Luft als in einer Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphäre als auch im Vakuum vor sich. Im Dunkeln kann die Sekretion jahrelang unverändert aufbewahrt werden, beim Belichten tritt dann aber der Farbenwechsel sofort ein. Der eigentliche Farbenerzeuger kann durch Alkohol und Äther aus den pulverisierten Gehäusen ausgezogen werden; die goldgelbe Lösung wird unter dem Einflusse des Lichtes purpurfarben und es fällt aus dieser schließlich ein kristallinisch-körniges, purpurnes Pulver. Salzsäure zersetzt die Sekretion in nahezu derselben Weise wie Sonnenlicht.[1])

Augustin Lettelier hat in den Comptes rendus über den lichtempfindlichen Purpur der Muschel purpura Capillus, welche an der britischen Küste sehr häufig ist, berichtet. Der Purpurstoff besteht aus einer gelben, nicht lichtempfindlichen Substanz und zwei lichtempfindlichen Substanzen, welche im Lichte violett bis karminrot werden; der Purpur scheint durch Reduktion gebildet zu werden, da Natriumamalgam sofort roten Purpur liefert. In der Abhandlung sind die chemischen Eigenschaften genauer beschrieben.[2])

H. de Lacaze-Duthiers in Paris stellte 1858 in Mahon (Hauptstadt der Balearen-Insel Minorka) auf Leinwand und Seide, welche mit frischem Saft von Purpurschnecken bestrichen waren, photographische Kopien (nach Negativen) her. Dieselben wurden dem Herausgeber durch die Freundlichkeit des Herrn Dr. **Dedekind** gezeigt und erwiesen sich als lebhaft purpurrot und violett gefärbt; der Grund war weiß.[3])

In seiner Abhandlung „La pourpre verte"[4]) beschreibt Dr. Dedekind die Einwirkung des Lichtes auf Purpurfarbstoff und reproduziert Proben von Lichtbildern mittels Purpurs, welche Lacaze-Duthiers in Paris vor ungefähr 50 Jahren hergestellt hatte.

Sehpurpur. Nicht zu verwechseln mit dem relativ sehr lichtechten Purpurfarbstoffe der Purpurschnecke ist der rote Farb-

1) Schunk (Chem. News. Bd. 39, S. 85); Chem. Zentralbl. 1879. S. 616; Phot. Mitt. 1879. Bd. 16, S. 101.

2) Eders Jahrb. f. Phot. 1890. S. 279.

3) Diese Versuche Duthiers sind in seiner Abhandlung „Memoire sur la pourpre" enthalten, welche in Paris 1859 in den Annal. des Scienc. naturelles (Zoologie) erschienen ist.

4) Arch. de zool. experimentale. Paris 1899.

stoff, welcher in der Netzhaut des Auges der Wirbeltiere und des Menschen enthalten ist, von Boll und Kühne vor Jahrzehnten entdeckt und Sehpurpur oder Sehrot (Rhodophin) genannt wurde. Das Licht übt auf die Netzhaut des Auges eine chemische Wirkung auf den Sehpurpur, d. i. eine die Netzhaut durchdringende blaßrote Substanz, die unter dem Einfluß des Lichtes sich verändert und ausbleicht, aber sofort wieder erzeugt wird.

Über den Sehpurpur stellten Köttgen und Abelsdorff[1]) Untersuchungen an. Sie zogen diesen Farbstoff aus der Netzhaut verschiedener Tiere aus und fanden bei der spektroskopischen Prüfung, daß das Absorptionsmaximum des Sehpurpurs der Säugetiere (auch des Menschen), Vögel und Amphibien bei $\lambda = 500\ \mu\mu$, das des Sehpurpurs der Fische bei 540 $\mu\mu$ liegt. Bei der Belichtung verbleicht der Farbstoff allmählich, ohne seine Nuance zu ändern. Es wurde die Vermutung ausgesprochen, daß der Sehpurpur sich möglicherweise besser als Teerfarbstoffe zur Farbensensibilisierung von Trockenplatten eignen könnte.[2])

Heß[3]) zeigte, daß der Sehpurpur nicht nur in der Netzhaut der Wirbeltiere vorkommt, sondern auch bei den Kopffüßlern, z. B. in den Augen gewisser Tintenfische.

Daß unter dem Einflusse des Lichtes in der lebenden Pflanze Blattgrün oder Chlorophyll entsteht, ist bekannt (s. S. 32). Isoliert man das Blattgrün und trägt es z. B. auf Papier auf, so wird es vom Lichte bald zerstört.

Chlorophyll (Blattgrün) und dessen Lösungen werden im Lichte entfärbt; besonders rasch die Lösung in Alkohol und Benzol, langsamer die in Äther, am langsamsten in Olivenöl; am stärksten wirken jene Strahlen, die es absorbiert (Gerland,[4]) Wiesner,[5]) Cossa);[6]) Blattrot und Blattgelb (Xanthophyll) bleichen ebenfalls im Lichte (Berzelius), Xanthophyll besonders im blauen.

In den Florideen kommt neben Blattgrün (Chlorophyll) auch noch ein roter Farbstoff vor, das Phycoerythrin; dasselbe wird in Lösung vom Lichte rasch entfärbt unter Verschwinden der Fluoreszenz.[7])

---

1) Sitzungsber. d. Berliner Akad. d. Wiss. 1895. S. 921; Eders Jahrb. f. Phot. 1897. S. 361.

2) Phot. Archiv. 1896. Heft 7.

3) Eders Jahrb. f. Phot. 1903. S. 412;

4) Fortschr. d. Physik. 1871. S. 468.

5) Ibid. 1874. S. 609.

6) Deutsche chem. Ges. 1874. S. 358.

7) Botanische Ztg. 1894. S. 184; Phot. Archiv. 1896. S. 350.

Das Ausbleichen vieler organischer Farbstoffe, ebenso wie die Wachs- und Leinenbleiche, gehört zu den photochemischen Oxydationserscheinungen. Chevreul untersuchte verschiedenartig gefärbte Zeuge bezüglich ihres Verhaltens gegen Licht, Luft und Feuchtigkeit (Bd. I. 3. Aufl. 1905. S. 105). Er fand, daß gewisse Farbstoffe, wie Indigo, Orseille, Safflor, bei Abwesenheit von Sauerstoff lichtbeständig sind, während sie bei Luftzutritt rasch ausbleichen; bei Indigo, Indigoschwefelsäure, Curcuma und Orleans erfolgt das Bleichen im Lichte rascher in feuchter, als in trockener Luft. Auch die Qualität des Zeuges (Wolle, Baumwolle, Seide) ist von Einfluß auf die Lichtbeständigkeit der aufgetragenen Farbe.[1]) — Hierher gehört auch das Bleichen von gelbem Wachs, Palmöl usw. im Lichte.

Auch A. und P. Buisine[2]) fanden, daß zur sog. Rasenbleiche sowohl Licht wie Sauerstoff notwendig sei.

Auf vegetabilische Farbstoffe können nach Herschel[3])[4])[5]) fast alle Strahlen Wirkungen hervorbringen, indem entweder eine völlige Entfärbung eintritt, oder eine schwache Färbung (von einem zweiten beständigeren Farbstoff herrührend) zurückbleibt. Die Blumenfarbstoffe (auf Papier) bleichen in jenen Strahlen des Spektrums am raschesten, deren Farbe zu jener der Blumen komplementär ist; so bleichen gelbe Blumenfarbstoffe vorzugsweise im blauen Lichte, purpurviolette im grünen, blaue im rotgelben. Herschel, Sommerville, Hunt untersuchten viele Blumenfarbstoffe auf ihr photochemisches Verhalten gegen das Spektrum,[6]) Schübler und Frank[7]) auf ihre Empfindlichkeit gegen weißes Licht.

Alkoholische Tinkturen von Veilchen, roten Nelken, Papaver rhoeas Safran werden in blauen Gläsern schneller als in roten durch das Licht entfärbt.[8])

Eine Farbenveränderung im Lichte erleiden ferner: Campecheholz, Brasilienholz, Wau (Gay-Lussac und Thénard), Berbe-

1) Dinglers polytechn. Journ. Bd. 65, S. 63; Bd. 134, S. 297; Bd. 151, S. 440.
2) Compt. rend. 1891. Bd. 112, S. 738.
3) Hunt, Researches on light. 1. Aufl. 1844; 2. Aufl. 1854.
4) Becquerel, „La Lumière" 1868.
5) Eder, Über die chem. Wirkungen des farbigen Lichtes. 1879; Ausz. Beibl. Annal. Phys. Chem. 1880.
6) Eder, Gesch. der Photochemie (Phot. Korresp. 1881. S. 9ff).
7) Landgrebe. Über das Licht. 1834.
8) A. Vogel in Trommsdorffs Journ. f. Pharm. 16, 1. S. 173; 22, 2. S. 68. — Schweigg. Journ. Bd. 9. S. 236. — Gilberts Annal. Bd. 18, S. 375.

ritzenholz; letzteres verfärbt sich im Sauerstoffgas viel rascher als im Stickstoff.[1])

Curcuma wird im violetten und grünen Lichte unter Oxydation entfärbt, dagegen nicht im roten (Chastaing);[2]) nach kurzer Belichtung wird Curcumapapier noch nicht sichtlich verändert, aber Kalkwasser bringt keine braune Färbung mehr hervor.[3])

Lackmus entfärbt sich am stärksten im Violett, weniger im Rot, fast gar nicht im Dunkeln (Chastaing).

Berberin und damit gefärbte Zeuge bleichen im Lichte rasch aus, auch wenn eine Zinnbeize vorherging; die größte Haltbarkeit erteilt die Gerbstoffbeize.[4])

Hämatoxylin wird ohne Änderung der Zusammensetzung, selbst im Vakuum durch Licht rot. — Blutalbumin wird durch Einwirkung des elektrischen Lichtes entfärbt.[5])

Mit Pflanzenfarben gefärbte trockene Substanzen werden durch trockenes Chlorgas im Lichte viel rascher als im Dunkeln entfärbt.[6])

Die Farben der Schmetterlingsflügel bleichen am meisten im weißen und violetten Lichte aus.[7])

Viele Teerfarbstoffe sind lichtempfindlich; die meisten werden mehr oder weniger rasch im Sonnenlichte oder elektrischem Bogenlichte gebleicht, und zwar sowohl in Lösungen als trocken auf Papier, Gelatine, in Kollodiumschichten usw. Jedoch sind auch künstliche Teerfarbstoffe von großer Lichtechtheit bekannt, welche den besten Pflanzenfarbstoffen (Krapprot, Indigo) an Lichtbeständigkeit ebenbürtig sind (s. u.).

O. Gros stellte bei einer Reihe von Farbstoffen (namentlich Triphenylmethanfarbstoffen) unzweifelhaft fest, daß das Ausbleichen im Lichte auf einer Oxydation beruht.

Hofmanns Blau bleicht am raschesten auf Stärkepapier, langsamer auf Gelatine- oder Eiweißpapier aus; ähnlich verhält sich Fuchsin, Anilingrün, Pikrinsäure; sehr lichtempfindlich ist Bismarckbraun (Borlinetto).[8])

---

1) Swindern in Trommsdorffs Journ. f. Pharm. Bd. 18, S. 221.

2) Chastaing, Annal. chem. phys. 1877. S. 145; Auszug Beibl. Annal. Phys. Chem. 1877. S. 517.

3) A. Vogel in Phot. Arch. 1871. S. 97.

4) Buchner in Repert. d. Pharm. Bd. 51, S. 27.

5) Chemikerzeitung 1881. S. 97.

6) Wilson, Jahresber. d. Chemie. 1859. S. 34.

7) Capronnier in Phot. Mitt. Bd. 19, S. 50.

8) Phot. Mitt. Bd. 15, S. 91 und 107.

Anilinrot und Chrysoidin werden besonders durch blaues und violettes, nicht durch rotes Licht affiziert (Eder und Tóth).[1])

Anthracenblau bleicht durch Sonnenlicht dreimal so schnell aus als Indigo.[2])

Cyanin, sowohl in Lösungen als trocken, ist besonders für das orangegelbe Licht (welches es am stärksten absorbiert) empfindlich.[3])

Die Veränderungen, welche Cyanin im Lichte erleidet, studierte Nutting. Frisch geschmolzenes Cyanin ist von dunkler, metallischer Bronzefarbe; im Lichte wird es bleigrau und schließlich blauschwarz. Wärme kann diesen Effekt nicht bewirken; es liegt eine photographische Wirkung vor. Diese Veränderung geht hauptsächlich im Gelb, ein wenig im benachbarten Rot und Grün vor sich, während Blau und Ultraviolett unwirksam sind. Gleichzeitig ändern sich durch Belichten die optischen Eigenschaften (Reflexion, Brechungsindex des Lichtes); es wird das Absorptionsband zerstört und die charakteristische, anormale Dispersion geht verloren.[4])

Die Entfärbung der Lösungen von Fuchsin, Alcannarot, alkalischer Karminlösung erfolgt im Lichte langsamer, als die damit gefärbter Zeuge; sehr lichtempfindlich ist eine schwach alkalische Purpurinlösung (H. W. Vogel).[5]) Fluorescein auf Papier ist ziemlich lichtempfindlich; es wird schon nach zweistündigem Liegen an der Sonne sehr stark gebleicht (Liesegang).

Eosin (Tetrabromfluoresceinnatrium) ist auf Papier gegen Licht ziemlich unecht; Erythrosin (Tetrajodfluoresceinnatrium) ist noch lichtempfindlicher als Eosin. Bei Gegenwart von ölsaurem Natron bleicht das Eosin im Lichte vollkommen aus (Liesegang).

Nach E. Vogel wurde bei Fluorescein und dessen durch Substitution erhaltenen Derivaten ein Einfluß der substituierten Atome auf die Lichtechtheit beobachtet, der sich dahin äußert, daß durch Eintritt von Brom, Chlor oder Jod in das Molekül des Fluoresceins die Lichtempfindlichkeit erhöht wird; und zwar mehr beim Eintritt in die Resorcinreste als beim Eintritt in den Phtalsäurerest.[6]) Das Studium

1) Eder, Über die chemischen Wirkungen des farbigen Lichtes. 1879; Ausz. a. d. Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1880.

2) Phot. Mitt. Bd. 16, S. 179.

3) Eder, Über die chemischen Wirkungen des farbigen Lichtes. 1879; Ausz. a. d. Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1880.

4) The Phot. Journ. August 1902. S. 197; aus Nature. Bd. 66, Nr. 1713.

5) Phot. Mitt. Bd. 19, S. 48.

6) Wiedem. Annal. d. Physik. Bd. 43, S. 449. — Dijodfluorescein mit Gelatine und Wasserstoffsuperoxyd bleicht im Lichte rascher aus als Tetrajodfluorescein, und dieses wieder schneller als Tetrachlortetrabromfluorescein (Kümmell, Phot. Rundschau. 1905. S. 328).

dieser Beziehungen erhält ein erhöhtes Interesse mit Rücksicht auf das Ausbleichverfahren (s. d.).

Pikrinsäure auf Papier wird beim Belichten dunkler; besonders nach Zusatz von Oxalsäure oder Weinsäure (Liesegang).[1]

Lichtempfindlichkeit der mit Pikrinsäure gefärbten Gelatine. Burton[2]) fand, daß Gelatineschichten, welche mit Pikrinsäure oder Ammoniumpikrat gefärbt sind, nach andauernder Lichtwirkung (150 Stunden in der Sonne) sich dunkler gelb färben; die Schichten wirken dann als Lichtfilter bei orthochromatischen Aufnahmen stärker absorbierend. Gleichzeitig verliert die belichtete Pikratgelatine ihre Quellbarkeit in kaltem und ihre Löslichkeit in heißem Wasser.

Methylviolett 6B auf Papier wird nach mehrstündiger Wirkung des Sonnenlichtes heller rötlich. In Verbindung mit Zinnchlorür auf Papier ist es aber sehr empfindlich und bleicht rasch vollkommen aus; ähnlich wirkt Oxalsäure (Liesegang).

Wie A. Garbasso[3]) gefunden hat, zeigt das Nachtblau der Badischen Anilin- und Sodafabrik in merklichem Grade die Eigenschaften des Wienerschen farbenempfindlichen Stoffes, bei Belichtung unter verschiedenfarbigen Gläsern die Nuance des Glases wiederzugeben, eine Erscheinung, die sich auch bei belichtetem Chlorsilber teilweise zeigt, wie schon von Seebeck festgestellt wurde.

Äthylenblau ist auf Papier sehr lichtbeständig. Die wässerige Lösung desselben entfärbt sich mit Zinnchlorür und bleibt im Dunkeln lange farblos, wird aber im Lichte unter Sauerstoffaufnahme wieder intensiv blau. Geleimtes Papier, das mit der entfärbten Lösung (der Leukobose) getränkt wurde, gibt im Lichte unter einem Negativ rasch ein blaues Positiv (Liesegang).[4]

Methylenblau gemischt mit Oxalsäure, Weinsäure, Zitronensäure verändert sich rasch am Lichte, z. B.: wird Papier mit wässeriger Oxalsäure überzogen, die mit etwas Methylenblau gefärbt ist, getrocknet und unter einem Positiv dem Sonnenlichte ausgesetzt, so entsteht ein blaues Positiv. Ebenso verhält sich Leinwand. Auch Methylviolett, mit etwas Ätznatron gemischt, ist lichtempfindlich. Waschen mit Wasser fixiert dieses Bild, während das Methylenblaubild durch bloßes Waschen mit Wasser nicht genügend fixiert wird.[5]

1) Phot. Archiv. 1893. S. 338.
2) Eders Jahrb. f. Phot. 1896. S. 444.
3) A. Garbasso (Nuov. Cim. (4) 1898. Bd. 8, S. 263).
4) Phot. Archiv. 1903. S. 324.
5) Carleton Ellis (Anthonys Phot. Bull. 1898; Phot. Wochenbl. 1898. S. 373).

Die als Beizmittel für Farbstoff (Blauholz, Cochenille, Gelbholz usw.) vielfach verwendeten Zinnsalze geben in der Regel viel lichtempflichere Farblacke, als Tonerde- oder Eisenbeizen (Liesegang).[1]

Kongorot auf Papier ist sehr lichtecht.

Nach Jaffré bleichen gefärbte Zeuge in der Sonne in feuchter Luft viel schneller als in einer (mit Chlorcalcium) getrockneten Atmosphäre.[2]

Besonders lichtempfindlich sind: Cyanin, Chinolinrot, Rosanilin, Korallin, Eosin, Safranin, Anilinblau und -Violett. Die Lichtempfindlichkeit dieser Farbstoffe ist besonders groß, wenn man sie in nicht zu starker Lösung auf Papier aufträgt und dem Lichte aussetzt. Die meisten Teerfarbstoffe bleichen auf Stärkepapier rascher als auf Gelatine- und Eiweißpapier (H. W. Vogel).[3]

Gegenwart einer Beize, ferner alkalische oder saure Reaktion üben einen wesentlichen Einfluß aus; ferner das Lösungsmittel, resp. das gefärbte Gewebe. So ist Safranin und Methylenblau auf Schafwolle sehr lichtunecht, auf Baumwolle aber echt (H. W. Vogel).

Purpurin verändert sich in neutraler Lösung wenig, alkalisch gemacht wird dessen Lösung aber sehr rasch im Lichte gebleicht: dies geschieht nur bei Gegenwart von Sauerstoff (Schunck und Römer): Gegenwart von Kalksalzen oder Alaun erschwert die Bleichung.

Über die Lichtbeständigkeit von Teerfarbstoffen machte auch Laurie Angaben.[4]

Der Einfluß des Sonnenlichtes auf gefärbte (mit organischen Farbstoffen getränkte) Seiden- und Wollproben mit und ohne Beizen wurde von Thorpe und Hummel in einem ausführlichen Bericht geschildert.[5]

Die Lichtechtheit von Farben ist nicht nur von der Intensität und Farbe des wirkenden Lichtes, der Anwesenheit von Sauerstoff und Feuchtigkeit, der chemischen Beschaffenheit des Farbstoffes und der eventuell verwendeten Beize, sondern auch von der Unterlage, nämlich der Faser der gefärbten Zeuge usw. abhängig. Im allgemeinen sind alle direkten Farben lichtbeständiger auf Schafwolle oder Seide (also auf tierischen Fasern), als auf Baumwolle. Was die Beizen anbelangt, so sind die Farben auf Fasern (Zeugen), welche mittels Chrom-, Eisen- oder Kupferbeizen erzeugt werden, im allgemeinen die lichtechteren gegenüber den mit Tonerde- oder Zinnbeizen gefärbten.[6]

---

1) Phot. Archiv. 1893. S. 324.

2) Bull. Soc. Chim. 1888. Bd. 49, S. 860.

3) H. W. Vogel, Handb. d. Phot. 4. Aufl. 1896. I, S. 57.

4) Chem.-Zeitung. Bd. 19, S. 457.

5) Report. Brit. Assoc. Ipswich 1895. S. 203; Report. Brit. Assoc. Dover 1899. S. 363 bis 370; Ausz. a. d. Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1896. S. 780; 1900. S. 790.

6) Loewenthal, Handb. d. Färberei. 1900. II, S. 1304.

„Über Lichtechtheit der Farbstoffe unter besonderer Berücksichtigung der in den Sammlungen des Königl. Kunstgewerbemuseums vorhandenen alten Gewebe" sprach Lessing aus Berlin am 5. Kongreß für angewandte Chemie 1903. Er befaßt sich hauptsächlich mit der Frage der Eliminierung der chemisch schädlichen violetten Strahlen durch entsprechende Verglasung der betreffenden farbenvergänglichen Kunstgegenstände.[1])

Über das Verhalten der Farblacke und anderer Malerfarben gegen Licht machten Field[2]) und Bow[3]) ausführliche Angaben; gelbe Farblacke, z. B. Schüttgelb, werden durch Luft und Licht rasch gebleicht, am haltbarsten ist noch Querzitronlack; Karmin wird sehr rasch am Lichte zerstört usw. (s. auch S. 386 und 389). Karmin und Karminlack sind sehr unecht am Lichte, sowohl als Aquarell- wie als Firnisdruckfarben.

W. Ostwald schildert den Einfluß des Lichtes auf Leinöloxydation, Trockengeschwindigkeit der verschiedenen Farben usw.[4])

Über Malerfarben s. Fr. Linke, „Die Malerfarben, Mal- und Bindemittel und ihre Verwendung."

Aquarellfarben halten sich an gewöhnlicher Luft, Licht und Luftfeuchtigkeit durchschnittlich schlechter, als an ganz trockener (Chlorcalcium) Luft. Abney[5]) prüfte in dieser Richtung viele Aquarellfarben auf Papier und fand, daß im luftleeren Raume, nach Beseitigung von Luft und Feuchtigkeit, fast alle Aquarellfarben im stärksten Sonnenlichte unverändert bleiben. Dagegen werden nur folgende Farben auch im Vakuum vom Lichte etwas verändert: Berlinerblau, Schellack, Sepia, Karminlack, Gummigutt, Zinnober (wird schwarz); Schweinfurtergrün wird im Lichte ein wenig dunkler. In feuchter Luft sind diese Körper im Lichte rascher veränderlich. Indigoblau ist im Vakuum lichtecht, aber an feuchter Luft ein wenig ausbleichbar, dasselbe gilt von Krapplack, welcher übrigens einer der lichtechtesten roten Farbstoffe ist, den wir kennen.

Als lichtbeständige Aquarellfarben können gelten: Ultramarin, Kobaltblau, Berlinerblau, Chromoxyd, rohe und gebrannte Siena, Ocker, Indischrot, Chromgelb; als fast lichtecht: Kadmiumgelb, Schweinfurtergrün, Krapplack (Abney).

Sehr lichtecht sind: Catechu mit Kupfer- oder Chrom- oder Eisensalzen, Alizarinbraun (Eisen- und Tonerdebeizen), Guignetgrün, Ultramarin.

---

1) Österr. Chem.-Zeitung. 1903. S. 345.
2) Field, Chromatographie. 1836.
3) Phot. Mitt. Bd. 14, S. 49; Phot. Wochenbl. 1889. S. 213.
4) Physik. Zeitschr. 1905. S. 398; s. auch Ostwald, Malerbriefe. Leipzig 1904.
5) Phot. Mitt. Juli 1889.

W. de W. Abney und Russell untersuchten die Wirkung des Lichtes auf ca. 100 Aquarellfarben,[1] wobei sich sehr wichtige Befunde ergaben. Zu diesem Zwecke wurden die Aquarellfarben zunächst in gewöhnlicher Zimmerluft in Glasröhren bei gutem Zug der Sonne ausgesetzt, und zwar so, daß die Farben auf Papier in acht verschiedenen Schattierungen aufgetragen, welche an Intensität von 1 bis 8 fortschreiten, die Streifen in beiderseits offene, oben umgebogene Röhren gebracht und zur Hälfte völlig vor Licht geschützt wurden. Nach 4 Monaten wurde der erste Vergleich der belichteten und unbelichteten Teile gemacht, und manche Farben zeigten bereits Zeichen des Verbleichens. Folgende Tabelle zeigt das Endresultat von den vergänglichsten zu den ganz dauerhaften Farben fortschreitend:

Tabelle I. Dauer der Farben in Zimmerluft.

Karmin	Kadmiumgelb	Unverändert: Gelber Ocker
Karminlack	Leitches Blau	Indisch Rot
Krapppurpur	Violetter Karmin	Venetianisch Rot
Scharlachlack	Purpurkarmin	Gebrannte Siena
Paynes Grau	Sepia	Chromgelb, dunkel
Neapelgelb	Aureolin	Chromgelb, hell
Olivengrün	———	Rohe Siena
Indigo	Krapprosa	Grüne Erde
Krappbraun	Permanentblau	Chromoxyd
Gummigutt	Krapplack	Preußisch Blau
Vandykbraun	Zinnober	Kobalt
Rotbraun (Brown pink)	Schweinfurter Grün	Pariser Blau
Indisch Gelb	Gebrannte Umbra	Ultramarin

Vom Krapprosa an können die Farben als praktisch permanent betrachtet werden. — Ferner wurden die Farben in trockener Luft in geschlossenen Röhren untersucht. Das Resultat war

Tabelle II. Dauer der Farben in trockener Luft.

Karmin	bleichte zu Schattierung 7	Unverändert: Krapprosa
Karminlack	„ „ „ 5	Krapplack
Krappbraun	„ „ „ 4	Indisch Rot
Gummigutt	„ „ „ 3	Venetianisch Rot
Indisch Gelb	„ „ „ 4	Gebrannte Siena
Antwerpener Blau	„ „ „ 3	Aureolin
Preußisch Blau	„ „ „ 5	Kadmiumgelb
Indigo	„ „ „ 7	Chromgelb
Leitches Blau	„ „ „ 5	Gelber Ocker
Purpurkarmin	„	Neapelgelb
Krappurpur	„ „ „ 4	Rohe Siena
Rotbraun	„ „ „ 4	Schweinfurter Grün
Vandykebraun	„ sehr schwach	Grüne Erde
Scharlachlack	„ und dunkelte	Chromoxyd
Violetter Karmin	„ und bräunte sich	Olivengrün
Zinnober	„ schwärzte sich	Kobaltblau
		Pariser Blau
		Ultramarin
		Permanentblau
		Paynes Grau
		Sepia
		Gebrannte Umbra

1) Phot. News. 1889. S. 349; Phot. Wochenbl. 1889. S. 213.

[redacted]

Auch in Wasserstoff wurden die Farben untersucht, und unter 36 blieben 22 unverändert, was sehr erklärlich ist, da Wasserstoff verhältnismäßig unwirksam ist. — Der allerinteressanteste Versuch war aber die Beobachtung der Farben im leeren Raume. Unter 39 Farben zeigten nur 7 ganz schwache Änderung, so schwach, daß man sie als nicht vorhanden betrachten kann.

Tabelle III der Farbendauer im leeren Raume.

Unverändert:

Karmin
Karminlack
Scharlachlack
Krapprosa
Krapplack
Indisch Rot
Venetianisch Rot
Krappbraun
Gebrannte Siena
Gummigutt
Aureolin
Chromgelb
Kadmiumgelb
Gelber Ocker
Chromorange
Neapelgelb
Indisch Gelb
Schweinfurter Grün
Grüne Erde
Chromoxyd
Olivengrün
Antwerpener Blau
Indigo
Kobaltblau
Pariser Blau
Ultramarin
Leitches Blau
Permanentblau
Vandykbraun
Gebrannte Umbra
Rotbraun
Paynes Grau.

Verändert:

Zinnober, geschwärzt
Rohe Sienna, schwach gedunkelt
Preußisch Blau, sehr schwach gebleicht
Violetter Karmin, schwach gedunkelt
Purpurkarmin, schwach gedunkelt
Krappurpur, sehr schwach gebleicht
Sepia, schwach zu 6 gebleicht.

Farbenmischungen:

Indisch Gelb und Krapprot	unverändert
Krapprot und rohe Siena .	"
Rohe Siena und Venetianisch Rot	"
Indigo, Indisch Gelb, rohe und gebrannte Siena . .	"
Indigo und rohe Siena . .	"
Indigo und gebrannte Siena	"
Indigo, rohe und gebrannte Siena	"
Indigo und Venetianisch Rot	"
Indigo und Indisch Rot .	"
Indigo, Venetianisch Rot und gelber Ocker	"
Zinnober und Chromgelb .	gelber geworden
Gebrannte Siena und Neapelgelb	sehr schwach gebleicht
Preußisch Blau und Gummigutt	grün geworden
Indigo und Gummigutt . .	blau geworden
Gebrannte Siena und Antwerpner Blau	rot geworden
Preußisch Blau, rohe und gebrannte Siena und Indisch Gelb	braun geworden
Preußisch Blau und gebrannte Siena	braun geworden
Indigo und Vandykbraun .	gebleicht
Preußisch Blau und rohe Siena	rot geworden
Preußisch Blau und Vandykbraun	braun geworden
Preußisch Blau und Indisch Rot	rot geworden
Preußisch Blau und Karminlack	rötlich geworden
Antwerpener Blau und Karminlack	rötlich geworden
Preußisch Blau, gelber Ocker und Venetianisch Rot .	rot geworden.

Es wurden nun die Farben, um zu sehen, ob es sich wirklich um Licht- und nicht Wärmewirkung handle, einer Temperatur von 100° C. in offener Luft bei Lichtabschluß ausgesetzt: die bleichende Wirkung war sehr gering. Hieraus sowie aus anderen Versuchen folgt, daß das Verbleichen fast ausschließlich dem Lichte zuzuschreiben ist, ja daß Hitze, weil sie trocknend wirkt, oft die Lichtwirkung teilweise aufhebt. — Von besonderer Wichtigkeit war es nun noch, festzustellen, welche Lichtstrahlen im Sonnenlicht die eigentlich bleichende Wirkung ausübten. Eigentlich hätte man für diesen Zweck die Farbe dem Lichte des Spektrums aussetzen müssen. Aber ein solches wird bei einigermaßen genauen Versuchen durch einen so schmalen Spalt erzeugt und ist demzufolge so lichtschwach, daß man das Experiment auf Tausende von Jahren hätte ausdehnen müssen. Da dies vollkommen ausgeschlossen ist, so wurde die rohe Methode der Belichtung hinter farbigen Gläsern gewählt, und zwar hinter weißem, blauem, grünem und rotem Glas. Es zeigte sich, daß die Wirkung des blauen Lichtes mit der des weißen fast übereinstimmend ist, daß aber schon grünes Licht fast unschädlich ist. Bei rotem Lichte ist der Einfluß noch schwächer, wobei wohl zu beachten ist, daß man es in all diesen Versuchen niemals mit wirklich einfarbigem Lichte zu tun hat, sondern daß unter den durchgelassenen Farben nur die eine sehr überwiegt. Die folgende Tabelle stellt die Ergebnisse zusammen, wobei durch einen wagerechten Strich ausgedrückt ist, daß keine Veränderung stattfand.

Tabelle IV der Farbendauer in verschiedenfarbigem Lichte.

	Weißes Glas	Blaues Glas	Grünes Glas	Rotes Glas
Krappurpur . .	verblich zu 2	verblich zu 1	—	—
Antwerpener Blau	kein Versuch	verblich	—	—
Leitches Blau .	verblich schwach	verblich schwach	dunkelte	dunkelte
Violetter Karmin	verblich zu 1	verblich zu 1	—	—
Paynes Grau . .	verblich zu 1	blauer	blau	—
Indigo	kein Versuch	verblich zu 1	—	verblich schwach
Preußisch Blau .	kein Versuch	verblich schwach	—	verblich sehr schwach
Krapprot . . .	verblich schwach	verblich schwach	—	—
Rotbraun . . .	kein Versuch	verblich zu 3	—	—
Karminlack . .	kein Versuch	verblich	verblich schwach	verblich schwach
Vandykbraun . .	kein Versuch	verblich zu 1	verblich schwach	—
Zinnober . . .	dunkelte	dunkelte schwach	—	—
Karmin . . .	kein Versuch	verblich zu 3	verblich schwach	—
Gummigutt . .	kein Versuch	verblich zu 1	—	—
Indisch Gelb . .	kein Versuch	—	—	—
Sepia	verblich	verblich	—	—
Gebrannte Siena .	—	—	—	—
	Farben mit	Permanentweiß gemischt:		
Antwerpener Blau	kein Versuch	verblich	—	—
Preußisch Blau .	kein Versuch	verblich	—	—
Krappurpur . .	verblich	verblich	—	—
Gebrannte Siena .	—	—	—	—

	Weißes Glas	Blaues Glas	Grünes Glas	Rotes Glas
Gummigutt . .	kein Versuch	verblich schwach	—	—
Indisch Gelb . .	kein Versuch	verblich schwach	—	—
Vandykbraun .	kein Versuch	verblich	—	—
Rotbraun . . .	kein Versuch	verblich zu 3	—	—
Karminlack . .	kein Versuch	verblich zu 3	—	verblich schwach
Karmin	kein Versuch	verblich zu 3	—	—
Zinnober . . .	dunkelte	dunkelte	—	—
Krapprot . . .	verblich schwach	verblich sehr schwach	—	—
Violetter Karmin	verblich zu 1 u. dunkelte zu 2 u. 3	wie unter weißem Glas	—	—
Paynes Grau . .	verblich zu 1	wurde blauer	wurde blauer	—
Sepia	wurde heller	wurde heller	—	—

Das Schlußergebnis lautet: Mineralfarben sind im allgemeinen weit stabiler als Pflanzenfarben. Aber dennoch ergibt sich eine gute Skala, welche auch der strengsten Prüfung standhält. Abschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff würde aber selbst den vergänglichsten Farben eine viel längere Dauer sichern, als sie ihnen die Zimmerluft gewährt, in der sie sich meist befinden. Im leeren Raum ist jeder Farbstoff so gut wie unveränderlich. Die Lichtwirkung auf Farbenmischungen ist im wesentlichen keine, eine chemische Verbindung einleitende, sondern die unechtere Farbe verschwindet ohne Nebenreaktion zuerst. Das blaue und violette Licht ist am schädlichsten; glücklicherweise tritt es in Zimmern und besonders bei künstlicher Beleuchtung mehr zurück.

Die verschiedenen Beizmittel beeinflussen in hohem Grade die Haltbarkeit der gefärbten Zeuge. Färbt man mit Blauholz, Rotholz, Cochenille, Curcuma, Querzitron, Gelbholz, Anthracenbraun, Alizarinschwarz, Galloflavin auf Baumwollstoffe unter Zuhilfenahme verschiedener Beizen (Eisenbeizen, Chrom-, Tonerde-, Zinnbeize), so liefert die Eisenbeize im allgemeinen die lichtechtesten Farben; Zinnbeizen sind meistens schlecht; Blauholz hält sich z. B. mit Zinnbeizen schlecht, mit Tonerde- und Eisenbeizen viel besser am Lichte (vergl. S. 384). — Viele künstliche gelbe Farbstoffe, wie Chrysamin, Canarin, Chinolingelb, Tartrazin auf Zeugen sind viel lichtechter als die Pflanzenfarbstoffe: Gelbholz, Curcuma usw. — Wollschwarz, Echtblau auf Wolle sind sehr lichtecht.[1])

Über die bedeutenden Untersuchungen Chevreuls über die Veränderlichkeit gefärbter Zeuge s. Bd. I dieses Handbuches, 3. Aufl. S. 150.

Kupfersalze verwandeln die meisten lichtunechten Farbstoffe in echte. Scheurer gibt an, daß es genügt, gefärbtes Zeug, bevor

1) Weigels Färberei-Musterzeitung. Bd. 37, S. 321 und 828.

es dem Lichte ausgesetzt wird, durch eine Kupfervitriollösung zu ziehen, um sie teilweise oder ganz lichtecht zu machen.[1] [Vergl. S. 392.]

Die Kenntnis der Lichtechtheit der Druckfarben, das sind mit Leinölfirnis angeriebene Farben, ist von großer Bedeutung für die Fabrikation der Buchdruck-, Steindruck- und Lichtdruckfarben. Über diese Eigenschaft der Druckfarben stellten G. Fritz,[2] K. Hazura,[3] insbesondere ausführlich aber E. Valenta[4]) Versuche an. Letzterer fand, daß Eosinfarbstoffe in Firnis angerieben schon nach 30tägiger Belichtung ausgebleicht waren, während dieselben Eosinlacke in Gummi angerieben sich viel besser hielten. Die Bleilacke der Eosinfarbstoffe sind lichtbeständiger als die Zinnlacke dieser Farbstoffe.

Die vom Thiofluorescein sich ableitenden Farbstoffe, wie Cyclamin, zeigen als Bleilacke gefällt eine höhere Lichtechtheit, als die in den entsprechenden Farbentönen hergestellten Fluoresceinfarbstofflacke, — wenn man beide in Firnis oder als Wasserfarbe anreibt (Valenta).[5]

Alizarinrot (Krapplack) ist als Druckfarbe relativ sehr lichtecht; weniger echt ist das Paranitranilinrot, dagegen viel weniger lichtbeständig ist Karminlack, Ponceau, Rhodamin; sehr unecht Safranin, Scharlach usw. — Von großem Einfluß auf die Lichtechtheit ist die Art der Fällung des Farblackes (Hazura,[6] Valenta),[7] z. B. ist Rhodamin auf Tonerde mit Brechweinstein und Tannin fixiert viel weniger lichtempfindlich als der mit Albumin durch Kochen auf Tonerde als Substrat gefällte Farbstoff (Valenta),[7] Methylenblau auf Schwerspat ist viel lichtechter als auf Kaolin, falls beide als Druckfarben mit Leinölfirnis angerieben sind. Bei Alkaliblau gibt unter diesen Verhältnissen die Zinnfällung die echteren Firnisfarben, gegenüber der weniger lichtechten Baryumfällung. — Dagegen sind alle Farblacke und Firnisfarben mit Methylviolett besonders unecht; besser ist Säureviolett und Formylviolett. — Naphtolgelb S liefert echte, Auramin unechte Farblacke (Valenta).[7] Unter den von Valenta (a. a. O.)

1) Zeitschr. f. Papier. 1892; Phot. Archiv. 1892. S. 281; 1893. S. 322. — Über die schützende Wirkung der Kupfersalze auf die Haltbarkeit der Farbstoffe im Lichte s. Loewenthal (Handb. d. Färberei. 1900. Bd. II, S. 1300).

2) Phot. Korresp. 1888. S. 243.

3) Ibid. 1898. S. 493.

4) Österr. Chem.-Zeitung. 1900 u. ff. — Zusammenfassend geschildert in: Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. 1904. V, S. 1.

5) Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. 1904. V. S. 29.

6) Phot. Korresp. 1898. S. 497.

7) Eder und Valenta. Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. 1904. V, S. 10, 11, 19, 20.

[redacted]

untersuchten grünen Lackfarben sind die Bleilacke des Naphtolgrün, die Tonerdelacke von Coeruleïn, Alizarinviridin, Alizarincyaningrün und die Baryumlacke von Benzogrün G und Janusgrün zu erwähnen.

Man kennt Farblacke von neueren künstlichen Teerfarbstoffen, welche an Lichtechtheit nichts zu wünschen übrig lassen: der künstliche Alizarinrot-Lack ist echter als der natürliche Krapplack. Sehr lichtbeständig sind die Druckfarben (mit Firnis angerieben) aus Cressylblau, Methylenblau, Alizarincyanin, Benzoechtblau, welches letztere mit Baryumchlorid viel lichtechtere Firnisfarben liefert als die Fällung mit Zinnsalz (Valenta). — Über verschiedene für Druckfarbenfabrikanten wertvolle Details des Verhaltens der Farblacke gegen Licht s. die zitierten Abhandlungen Valentas.

Die Indanthrenfarbstoffe, welche sich ähnlich wie Alizarin vom Anthracen ableiten, geben prächtig blaue, enorm lichtechte Farbstoffe (Witt.)[1])

Zur Prüfung der Lichtechtheit von Farbstoffen benutzen Scheurer und Brylinski (1898) das Indigoblau als einheitlichen Maßstab für die Lichtechtheit von Baumwollfärbungen, und zwar ein Blau von 0,25 bis 1,2 g Indigotin auf 1 qm Stoff. Als Lichtquelle diente Sonnenlicht, dessen Gesamtenergie mittels des Marchandschen Ferrioxalat-Aktinometers gemessen wurde. Mittels dieser Methode fanden sie sehr lichtecht Indigo, Anthracenbraun, Tartrazin, Diaminechtrot, Anilinschwarz auf Wolle usw.[2])

Als Normalfarbe zum Vergleich der Echtheit von Druckfarben (mit Firnis angerieben) benutzt E. Valenta (S. 390) das Krapprot resp. Alizarinrot.

Über Lichtempfindlichkeit verschiedener Farbstoffe, welche in der Druckindustrie verwendet werden, machte auch Inspektor G. Fritz der Wiener Hof- und Staatsdruckerei Mitteilung.[3]) Wir verweisen auf den ausführlichen Bericht und bemerken hier nur, daß Anilinfarben auf Holzstoffpapier im Sonnenlichte viel rascher zerstört wurden, als auf Hadernpapier.

Über die Lichtechtheit von Maler- und Druckfarben, deren Prüfung einschließlich der einschlägigen Literatur, auf welche hier nicht näher eingegangen werden kann, siehe Munkert, Die Normalfarben, Beitrag zur Technik der Malerei für Techniker und Künstler, Stuttgart 1905; ferner siehe Ostwald, „Malerbriefe" (Leipzig 1904); über gefärbte Zeuge s. Loewenthal, „Handbuch der Färberei der Spinnfasern" (Berlin 1900).

Man kann im allgemeinen sagen, daß die lichtunechten Farben von jenen farbigen Strahlen gebleicht werden, welche sie absorbieren, d. i. von den ihnen komplementären Farben (A. Vogel, Herschel,

---

1) Prometheus. 1905. Bd. 17, S. 62.

2) Vergl. Loewenthal, Handbuch der Färberei. 1900. II, S. 1310.

3) Phot. Korresp. 1888. S. 243.

H. W. Vogel, Dufton),[1] und nicht oder wenig angegriffen werden von jenen Lichtfarben, welche sie reflektieren, d. h. rote lichtempfindliche Farben (wie Eosin) werden am stärksten gebleicht unter grünen Gläsern, dagegen nicht hinter roten; gelbe Farben werden am stärksten zerstört von blauviolettem Licht, nicht aber von gelbem Licht. Allerdings scheint den blauen und violetten Lichtstrahlen besondere Energie bei diesen Prozessen zuzukommen, mehr als z. B. den grünen Strahlen.

Auf diesem Prinzip der bleichenden Wirkung komplementärer farbiger Lichtstrahlen beruht die Herstellung farbiger photographischer Bilder nach dem Ausbleichverfahren.

Ausbleichverfahren.

Auf der Tatsache, daß lichtunechte Farben nur von den komplementären farbigen Strahlen zerstört werden, welche sie absorbieren, nicht aber von jenen farbigen Lichtstrahlen, die sie reflektieren, beruhen die photographischen Ausbleichverfahren; sie können nach dem Prinzip des Dreifarbendruckes zur Herstellung von farbigen Bildern benutzt werden, wie die Arbeiten verschiedener Forscher [A. Vogel (1813), Herschel (1842), Liesegang (1891), Wiener (1895), Vallot (1895), Worel (1902), Neuhauß (1902) u. a.] ergaben.[2]

Angeregt durch Wieners Untersuchungen stellte Vallot **zum ersten Male** 1895 Photochromien mittels des sogenannten „Ausbleichverfahrens" her. **Er mischte** (geleitet von der Idee, den Dreifarbendruck im Ausbleichverfahren anzuwenden) lichtunechte rote, gelbe und blaue Teerfarbstoffe (Anilinpurpur, Curcuma und Viktoriablau) und bestrich damit Papier, welches nunmehr schwärzlich gefärbt war; diese Schicht wurde beim Belichten (Sonnenlicht) unter farbigen Transparentbildern im blauen Lichte blau, im gelben Lichte gelb, im roten Lichte rot, indem z. B. das rote Licht den blauen und gelben Farbstoff ausbleicht und nur den roten übrig läßt usw. Dieser Prozeß Vallots litt aber an sehr geringer Lichtempfindlichkeit. Karl Worel[3]) in Graz sowie R. Neuhauß[4]) in Berlin trachteten, die notwendige Belichtungszeit dadurch abzukürzen, daß sie oxydierende Substanzen suchten, die das Ausbleichen der Farbstoffe beschleunigen, die also als Sensibilisatoren wirken und sich nach erfolgter Exposition wieder entfernen lassen. Um die so entstandenen farbigen Bilder vor unerwünschter nachheriger weiterer Ausbleichung im Lichte zu bewahren, behandelt man sie mit Kupfersalzlösungen, welche bei den entsprechend gewählten Farbstoffen die Entstehung lichtechter Farblacke bewirken (s. S. 389).

Zum Ausbleichverfahren benutzt Neuhauß z. B. **Methylenblau**, Auramin und Erythrosin. Er versuchte als **Sensibilisatoren** Cero-

---

1) Journ. Soc. Dyers & Colourists. 1894. S. 90. — Loewenthal, **Handbuch der Färberei**. 1900. II, S. 1302.

2) S. Geschichte dieser Verfahren: Eders Geschichte d. Phot. 1905. S. 447; die Einzelheiten derselben s. Eders Jahrb. f. Phot. 1902 bis 1905.

3) Eders Jahrb. f. Phot. 1902. S. 20, 544; 1903. S. 68; 1904. S. 42; 1905. S. 7.

4) Ibid. 1902. S. 20; 1903. S. 47; 1904. S. 62; 1905. S. 51.

und Ceriverbindungen, Quecksilbersalze, Persulfat, jedoch ohne Erfolg. Chloralhydrat, ferner Wasserstoffsuperoxyd, eventuell gemischt mit Ammoniak, wirken dagegen beschleunigend auf den Ausbleichprozeß im Lichte.[1]) Daß ätherische Öle, wie Anisöl (insbesondere das darin enthaltene Anethol), beschleunigend hierbei wirken, hat Worel[2]) gezeigt.

Lichtempfindlichkeit des Papieres und des Holzes.

Reine Hadernpapiere, wie z. B. die sog. photographischen Rohpapiere (Rives-, Steinbachpapier, Papier der Neusiedler-Aktiengesellschaft in Wien, Schöller-Papier usw.), sind in hohem Grade lichtbeständig. Holzschliffpapier vergilbt im Lichte außerordentlich rasch;[3]) reines, vollkommen holzfreies Cellulosepapier ist relativ sehr lichtbeständig.[4])

Das gewöhnliche Holz ist lichtempfindlich.

Sonnenkopierfahren auf Holz. Ernst Pliwa[5]) an der Fachschule für Holzindustrie in Villach knüpfte an die alte Beobachtung an, daß Holz im Sonnenlichte stark nachdunkelt; er benutzte dies zur Dekoration von Möbeln, Kassetten usw. unter Benutzung von Schablonen. Nach 14tägiger Einwirkung im Sonnenlichte ist der Prozeß genügend vorgeschritten und die Bräunung sehr stark. Man kann auch photographische Negative verwenden. Die Bilder sind haltbar, weil im Laufe der Jahre das ganze Holz nachdunkelt und die Differenz der Tonabstufung des Holzbildes beiläufig dieselbe bleibt.

Die billigsten Buchdruckpapiere, Zeitungspapier usw., welche fast immer mehr oder weniger Holzschliff enthalten, vergilben oft schon nach wenigen Tagen, wenn man sie dem direkten Sonnenlichte aussetzt. Es ist dies auf ihren Holzschliffgehalt zurückzuführen.

Wiesner hat festgestellt, daß diese Vergilbung der Holzstoffpapiere im luftleeren Raume nicht eintritt. Sie ist also durch eine Oxydation bedingt. Es sind die Bestandteile der verholzten Zellwand, welche sich so unter Gelbfärbung oxydieren. Deshalb zeigen alle Papiere, welche verholzte Gewebebestandteile enthalten, diese Erscheinung. Holzstoffpapiere, deren Fasern mit chemischen Mitteln von der

---

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1905. S. 53.

2) Ibid. 1902. S. 544.

3) Ordinäres, stark holzschliffhaltiges Schreibpapier ist so lichtempfindlich, daß es unter Schablonen oder photographischen derben Strichnegativen im starken Sonnenlichte deutliche braune Kopien gibt (im Sommer gelingt dies bei manchen Papieren in wenigen Tagen).

4) Bezüglich der Eigenschaften und Fabrikation der verschiedenen Papiersorten verweisen wir auf das Spezialwerk: E. Valenta, Die Rohstoffe der graphischen Druckgewerbe, Bd. I: Das Papier. Halle a. S. 1904.

5) Eders Jahrb. f. Phot. 1896. S. 447.

Holzsubstanz befreit wurden, vergilben nicht. Ebenso sollen nach Wiesner reine Hadernpapiere, welche aus völlig unverholzten Fasern bestehen, nicht vergilben.[1])

Diese Vergilbungserscheinungen von Druckpapieren sind lange bekannt und namentlich von den Buchhändlern sehr gefürchtet. Denn die Vergilbung der ans Schaufenster gelegten Bücher tritt oft schon nach wenigen Tagen ein; am meisten leidet das ordinäre Holzschliffpapier, wie es die Tageszeitungen zu verwenden pflegen. R. E. Liesegang[2]) macht aufmerksam, daß nicht nur Holzschliffpapier, sondern auch das reine aus Hadern hergestellte photographische Rohpapier, z. B. von Steinbach, ein wenig lichtempfindlich ist. Allerdings vergilbt es nicht wie das holzhaltige, aber bei Behandlung mit verschiedenen Substanzen[3]) läßt sich daraus ein kräftiges Bild entwickeln. Höchstwahrscheinlich ist die Lichtempfindlichkeit der Hadernpapiere ihrer Leimung (Harzseife) zuzuschreiben, weil ungeleimtes schwedisches Filtrierpapier lichtbeständig zu sein scheint. Auf den Einfluß des Lichtes auf die Leimung des Papieres hat schon Herzberg 1890[4]) aufmerksam gemacht.

Mit Harz geleimte reine Papiersorten (Steinbach-Papier) sind lichtempfindlich; die in der Sonne belichteten Stellen geben mit Jodkalium und Zitronensäure ein blaues Bild; das Harz soll im Lichte Ozon gebildet haben.[5])

Papier, welches mit Stärke überzogen ist, wird nach einer Stunde in der Sonne so verändert, daß es sich mit Jodkaliumlösung ziegelrot färbt; besonders wirksam ist das blaue und violette Licht.[6])

Die Lichtempfindlichkeit des Papieres kann zu Täuschungen Veranlassung geben, indem es leicht möglich ist, daß man den auf Papier aufgetragenen Körpern eine eigene Lichtempfindlichkeit zuschreibt, während vielleicht nur das Papier oder dessen Leimung im Lichte primär eine Veränderung erlitt.

Das elektrische Licht bewirkt, wie das Sonnenlicht, das Vergilben von Papieren, welche Holzstoff enthalten.[7])

1) Dinglers polytechn. Journ. Bd. 86, S. 261 und 386.

2) R. E. Liesegang, Photochem. Studien. 1895. II, S. 39.

3) Tränkt man zur Hälfte belichtetes Steinbachpapier mit einer alkoholischen Lösung von Pyrogallol oder mit alkalischem Paramidophenol-Entwickler, so werden die belichteten Teile intensiv braungelb, die unbelichteten bleiben weiß.

4) Phot. Archiv. 1890. S. 25. — Papier, welches mit animalischer Leimung (Gelatine) versehen ist, wird vom Lichte weit weniger affiziert, als solches mit Harzleimung (Inl. Soc. Chem. Ind. Bd. 16, S. 459; Sturmey, Phot. Annual. 1898. S. 189).

5) Liesegang (Phot. Archiv. 1897. S. 132).

6) Niepce (Compt. rend.; Phot. Mitt. 1867. Bd. 4, S. 207).

7) Meistner (Elektrotechn. Zeitschr. 1887. Bd. 8, S. 252).

[redacted]

Wiesner stellte auch Versuche über Einfluß des elektrischen Glühlichtes auf das Vergilben von Holzpapier an.[1] Er fand, daß gewisse Bestandteile des Holzes der Holzschliffpapiere im Lichte oxydiert werden. Diese Oxydation ist bekanntlich mit einer Farbenveränderung des Papieres verknüpft; das Papier geht über von Weiß oder Grau in Gelblich, Gelb und Braun. Hierbei wurde festgestellt, daß wesentlich die stark brechbaren blauen bis ultravioletten Strahlen des Lichtes das wirkende Agens sind, also dieselben, welche bei Belichtung der photographischen Platte den chemischen Prozeß auslösen. Starkes Sonnenlicht verändert Holzschliffpapier schon nach wenigen Stunden, zerstreutes Tageslicht erst nach mehreren Tagen. Das elektrische Glühlicht übt selbst bei langer Einwirkungsdauer und starker Intensität auf Holzschliffpapier keinen merkbaren Einfluß aus; es ist deshalb zur Beleuchtung von Bibliotheken, Bücher- und Papierlagern am geeignetsten (Wiesner.)[2])

Über die freiwillige Zerstörung (Selbstzersetzung) von Papier enthielt der „Moniteur de la Phot.“ (1900, S. 312) einen Bericht.

---

1) Dinglers polytechn. Journ. 1892. Heft 3, S. 67.

2) Eders Jahrb. f. Phot. 1893. S. 375. Dinglers polytechn. Journ. Bd. 266, S. 181 bis 184.

SECHSUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

MOSERSCHE HAUCHBILDER UND DRUCKBILDER.

I. Mosersche Hauchbilder.

L. F. Moser[1]) in Königsberg zeigte zuerst 1842, daß eine Oberfläche, die an einzelnen Stellen von einem anderen Körper berührt wird, die Eigenschaft annimmt, an diesen Stellen alle Dämpfe, welche mechanisch an ihr adhärieren oder sich chemisch mit ihr verbinden können, in anderer Weise als an den unberührten Stellen auf sich niederzuschlagen.

Schreibt man auf Glas mit einem Körper, welcher die Oberfläche nicht ritzt, so wird die Schrift beim Anhauchen sichtbar.[2]) Ferner, wenn man Geldstücke auf eine Glas- oder Metallplatte legt, und einige Stunden darauf liegen läßt, so ist zwar nach dem Abnehmen keine Veränderung zu erkennen, wenn man aber auf die Platte haucht, oder sie anderen Dämpfen, z. B. Quecksilber oder Jod aussetzt, so entstehen schöne Bilder des Gepräges. Vollständige Berührung ist nicht nötig, um diese Bilder zu erzeugen, die bloße Nähe ist hinreichend. Das allgemeine Gesetz dieser Erscheinung kann nach Moser so ausgedrückt werden: „Wenn zwei Körper sich hinreichend genähert werden, so bilden sie sich gegenseitig ab."

Weil die Entstehung der Moserschen Bilder sowohl im hellen Tageslichte als im Finstern erfolgt, und zwar sowohl bei unmittelbarer Berührung des Gegenstandes mit der Platte, als auch bei sehr geringer Entfernung beider, sah sich der Entdecker veranlaßt, die Existenz eines — von ihm so benannten — „unsichtbaren Lichtes", oder richtiger gesagt, einer eigenartigen Strahlung anzunehmen.

---

1) Poggend. Annal. d. Physik. Bd. 56, S. 177.

2) Photographische Hauchbilder können auch dadurch erzeugt werden, daß man mittels eines, z. B. von einer Autotypie angefertigten Kautschukstempels mit Fluorpräparaten auf Glasplättchen aufdruckt und diese mit Silber hinterlegt. Das Bild erscheint beim Anhauchen der partiell schwach angeätzten Glasfläche und vergeht wieder. (Jahrb. f. Phot. 1899. S. 626.)

Moser hielt die Lichtwirkung bei Daguerreotypplatten und die dadurch bewirkte Kondensation von Dämpfen durch dieselbe Ursache, wie die Hauchbilder, bedingt. Auf belichteten Daguerreotypplatten ließen auch Wasserdämpfe das Bild hervortreten. Reines Silber, Kupfer, Glas verändern sich im Lichte nach 1 bis 2 Stunden derartig, daß man Bilder durch Quecksilber-, Jod- und Wässerdämpfe erhält (vergl. S. 118).

Waidele zeigte 1843 hingegen, daß die Ursache der Entstehung der sog. Moserschen Hauchbilder keineswegs Licht, sondern eine andere sei. Jeder Körper ist nämlich von einer Gasatmosphäre umgeben. Entfernt man diese Atmosphäre durch Ausglühen oder durch Polieren der Platte mit ausgeglühtem Tripel und legt auf solche Platten einen Körper, so tritt an den Berührungsstellen ein Austausch der den letzteren Körper einhüllenden Atmosphäre ein und die Dämpfe schlagen sich an den verschieden affizierten Stellen verschieden nieder, so daß dadurch die Charaktere des aufgesetzten Körpers zur Wahrnehmung gelangen. Deshalb zeigt sich auch die Wirkung, wenn die Körper sich nicht unmittelbar berühren. Auch gelingt der Versuch umgekehrt, wenn nicht die Platte, sondern der auf sie einwirkende Körper frisch gereinigt ist, nur ist der Niederschlag an den entgegengesetzten Seiten.

II. Einfluß des mechanischen Druckes auf lichtempfindliche Schichten.

Übt man auf Jodsilberschichten im nassen Kollodiumverfahren oder auf Bromsilbergelatine-Trockenplatten einen kräftigen Druck mit Glas- oder Metallgegenständen usw., so wird die Silberschicht in ähnlicher Weise affiziert, als ob Licht darauf eingewirkt hätte und die photographischen Entwickler rufen ein „Druckbild" hervor (vergl. S. 227).

Wenn man auf eine nasse Jodsilberkollodiumplatte mit einem Glaskörper einen mäßigen Druck ausübt und dann (ohne zu Belichten) mit physikalischen Entwicklern (Eisenvitriol) übergießt, so schwärzt sich die mechanisch gedrückte Stelle im Entwickler (Carey Lea 1866);[1]) dasselbe geschieht mit nassen Bromsilberkollodiumplatten (Eder),[1]) Kollodiumtrockenplatten (Aimé Girard),[1]) besonders leicht mit Bromsilbergelatineplatten (Warnerke,[2]) Abney,[3]) Gothard[4]) u. a.); schreibt man mit einem feinen, polierten, an der Spitze etwas abgerundeten Griffel von Stahl, Platin, Elfenbein, Glas usw. unter Anwendung eines gewissen Druckes auf trockene

1) S. Bd. II. 2. Aufl. dieses Werkes. S. 41.
2) Phot. Archiv. 1881. S. 120.
3) Phot. News. 1883. S. 369.
4) Phot. Korresp. 1888. S. 139.

Bromsilbergelatineplatten (oder Chlorsilbergelatine), so schwärzen sich diese Stellen i den gewöhnlichen Entwicklern[1]) (chemische Entwickler, sowie physikalische).

Wird lufttrockenes Chlorsilber zwischen blanken Platinblechen dem enor starken Druck von 10000 Atmosphären ausgesetzt, so färbt es sich grünlichschwar das Platinblech wird hierbei nicht angegriffen. Ebenso verhält sich Brom- u Jodsilber bei sehr starkem Druck, obwohl letzteres, wenn es mit einem Überschu von löslichen Jodid gefällt war, im Lichte nicht geschwärzt wird. — Ebenso schwär sich Chlorsilber, wenn man es in einem reinen Porzellanmörser etwa 15 Minut lang kräftig reibt (Carey Lea).[2])

1) S. Eders Ausführl. Handb. d. Phot. Bd. III. 5. Aufl. S. 80.
2) Philosoph. Magazin. 1892. (5) Bd. 34, S. 46.

SIEBENUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

ZUSAMMENHANG VON LICHT UND WÄRME UND ABNORME DRUCK- UND LICHTWIRKUNGEN. — ÜBERTRAGUNG VON LICHTBILDERN DURCH BERÜHRUNG.

Die Wärmestrahlung ist die Fortpflanzung der Wärme durch den leeren Raum, die Luft und viele Körper; sie ist nicht wesentlich von der Lichtstrahlung verschieden, sondern ist eine transversale Wellenbewegung des Äthers, welche mit Lichtgeschwindigkeit fortschreitet. Wie wir bereits auf Seite 5 dieses Handbuches erwähnt haben, bewirken die Ätherschwingungen sowohl Licht- als auch Wärmeempfindungen. Das sichtbare Spektrum erstreckt sich auf strahlende Energie von der Wellenlänge 400 Milliontel Millimeter bis ca. 800 Milliontel Millimeter Wellenlänge. Strahlen, welche größere Wellenlänge als das sichtbare Rot (Wellenlänge 760 bis ca. 800 Milliontel Millimeter) besitzen, heißen *infrarote* oder *ultrarote* Strahlen, sind unsichtbar und wirken nur mehr als Wärmestrahlen.

Die dunklen Wärmestrahlen befolgen die nämlichen Gesetze der Reflexion, Brechung usw. wie die sichtbaren Lichtstrahlen.

Unsere künstlichen Lichtquellen senden ebenso wie das Sonnenlicht stets Gemische von leuchtenden Strahlen und dunklen Wärmestrahlen aus: diese Lichtquellen sind also stets auch Wärmequellen. Nach *Tyndall* liefern die in folgender Tabelle zusammengestellten Lichtquellen folgende Prozente an Strahlen:

Quelle	Strahlen	
	leuchtende	dunkle
	%	%
Ölflamme	3	97
Leuchtgasflamme	4	96
Weißglühende Spirale	4,6	95,4
Elektrisches Bogenlicht	10	90

Nach Wedding beträgt bei der elektrischen Glühlampe die Lichtstrahlung 3,3 Prozent, beim Gasglühlicht 1,75 Prozent der Gesamtstrahlung.

Ähnliche Berechnungen über Acetylenlicht und die Hefnersche Amylacetatlampe wurden bereits auf Seite 33 angegeben.

Auers Gasglühlicht und die Nernstlampe sind Quellen für infrarote Strahlen großer Wellenlänge (Rubens), ebenso das Licht eines elektrischen Ofens, welches nicht nur reich an stark brechbaren Strahlen, sondern auch an Rot und Infrarot ist.[1])

In ähnlicher Art, wie es Körper gibt, die für Licht durchsichtig (diaphan) sind, oder undurchsichtig (adiaphan), gibt es auch Stoffe, welche für Wärme durchlässig (diatherman) resp. undurchlässig (adiatherman oder atherman) sind.

Ähnlich wie verschiedene Lichtstrahlen nicht nur verschieden stark gebrochen werden und beim Durchgange durch nicht wasserhelle Stoffe eine teilweise (auswählende, selektive) Absorption erleiden,[2] worin die Ursache der Farbigkeit der Stoffe liegt, so gibt es auch eine Dispersion der Wärmestrahlen und Thermochrose („Wärmefärbung“). So haben sich auch im infraroten Teil des Spektrums Fraunhofersche Linien nachweisen lassen (durch schmalkantige Thermosäulen, noch schärfer mittels „Bolometerdrähten“, die parallel zur Richtung dieser Linien dem Spektrum entlang geführt werden).

Die strahlende Energie, welche den bestrahlten Körper trifft und dabei aus Wellenbewegung in Wärme umgewandelt wird, führt eine Temperaturerhöhung herbei. Die Wärmewirkung der Strahlen wird durch Thermometer oder sonstige Vorrichtungen der Temperaturmessung nachgewiesen. Auch die eigentlichen Lichtstrahlen können Wärmewirkung äußern; es hängt dies lediglich von der Beschaffenheit des Körpers ab, den sie treffen.

Wie nun die Energie der nicht durchgelassenen Lichtstrahlen sich im undurchsichtigen Körper in Wärme umsetzt, die sich durch Steigerung seines Wärmegrades kundgibt, so auch die Energie der nicht durchgelassenen dunklen Wärmestrahlen. Man sagt auch von ihnen, sie seien absorbiert.

Steinsalz ist durchsichtig und diatherman für sichtbare und dunkle Wärmestrahlen. Das Eis läßt Licht (resp. sichtbare Wärmestrahlen) sehr gut durch, nicht aber dunkle Wärmestrahlen. Farbloses

1) Dufour (Physik. Zeitschr. 1905. S. 872).

2) Vergl. Wüllner, Lehrb. d. Experimentalphysik. 5. Aufl. 1896. II, S. 231. — Insbesondere: H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. 1900. — Pfaundler, Lehrbuch d. Physik. 1893. II. 2. S. 640 und 645.



Glas läßt leuchtende strahlende Energie (Licht, sichtbare Wärmestrahlen) gut durch, ist für dunkle Wärmestrahlen nicht allzulanger Wellenlänge in begrenztem Maße durchlässig, hält aber dunkle Wärmestrahlen längerer Wellenlänge ($\lambda = 3000$ Milliontel-Millimeter) fast vollständig zurück; deshalb wird die Temperatur in sonnenbeschienenen Glashäusern rasch steigen, weil die leuchtenden Strahlen durch das Glas dringen, die dahinter befindlichen Gegenstände erwärmen und die von diesen ausgesendeten dunklen Wärmestrahlen längerer Wellenlänge größtenteils nicht mehr das Glashaus passieren können.

Rubinglas läßt Orange (von ungefähr λ 580), Rot bis Infrarot (bis ungefähr λ 1800 bis 3000) durch, weshalb man solche rote Gläser (oder rot gefärbte Gelatineschichten usw.) vor den Spalt des Spektrographen einschaltet, um das rote und infrarote Spektrum dieser Zonen zu photographieren.

Schwarzes Glas läßt zwar gleichfalls dunkle Wärmestrahlen durch, aber es absorbiert die leuchtenden Wärmestrahlen ziemlich vollständig; dagegen ist fester Alaun, sowie eine Alaunlösung (die man deshalb vor wärmeempfindliche Objekte im Skioptikon und Sonnenmikroskop bringt) diaphan (durchsichtig), aber annähernd atherman.

Eine konzentrierte Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff[1]) ist undurchsichtig, aber diatherman; ebenso sind dünne Ebonitplatten undurchsichtig, aber für dunkle Wärmestrahlen in hohem Grade durchlässig; dagegen ist Ruß undurchsichtig und adiatherman.

Über die Absorption der Wärmestrahlen gibt folgende Tabelle von Melloni Aufschluß, in welcher die durchgelassenen Wärmestrahlen in Prozenten angegeben sind.

Platten von	Transmission von 100 Wärmestrahlen einer brennenden Lampe
Farblosem Steinsalz	92
Flußspat	72
Flintglas	67
Spiegelglas	39
Isländischem Kalkspat	39
Bergkristall	38
Zitronensäure	11
Alaun	9
Kandiszucker	8
Eis	6

Wasser absorbiert alle Strahlen von größerer Wellenlänge als 1000 Millionstel Millimeter ($\mu\mu$), Glas alle Wellen oberhalb 3000 $\mu\mu$; Quarz läßt Wellen bis 8000 $\mu\mu$, Flußspat Wellen bis 12000 $\mu\mu$ und Sylvin bis 19000 $\mu\mu$ hindurch.[2]) Glas und Wasser oder noch besser gesättigte Alaunlösung in mehrere Zentimeter dicker Schicht

1) Tyndall (Wüllners Lehrb. d. Experimentalphysik. 1896. II, S. 238).

2) Lummer, Die Ziele der Leuchttechnik. 1903. S. 36.

verhalten sich wie die für Wärme undurchlässigen Schirme aus Metall und trennen das Licht von der unsichtbaren Wärmestrahlung fast vollkommen.

Konzentrierte Lösungen von Eisenvitriol absorbieren ca. 95 Prozent der Wärmestrahlen und Kupfervitriollösungen absorbieren fast alle Wärmestrahlen (Franz),[1]) ohne die chemisch wirksamen blauen, violetten oder ultravioletten wesentlich zu schwächen, welche besonders für die Photographie in Betracht kommen; diese Beobachtung hatte schon Draper (1839) festgestellt.[2])

Konzentrierte Lösungen von Kaliumbichromat lassen dagegen die Wärmestrahlen reichlich durch (Franz), halten aber die photographisch stark wirkenden blauvioletten oder ultravioletten Strahlen zurück. Man ist also imstande, durch Absorptionsmittel derartige Trennungen von Licht- und Wärmestrahlen vorzunehmen.

H. Lehmann[3]) benutzt als Lichtfilter für Infrarot eine 1 cm dicke Schicht einer konzentrierten Lösung von Kaliumbichromat in verdünnter Schwefelsäure, welche das kurzwellige Licht von λ 530 $\mu\mu$ ab absorbiert, kombiniert mit einer zweiten Absorptionswanne, welche mit einer verdünnten Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff gefüllt ist; letztere allein läßt noch Ultraviolett durch; gesättigte Jodlösung wurde als nicht geeignet befunden.

R. Zsigmondi in Berlin fand, daß angesäuerte Eisenvitriollösung (von 0,35 Prozent Eisen) in 54 mm dicker Schicht bei Tageslicht fast farblos erscheint und sehr viel Wärme absorbiert (aber auch aktinische Lichtstrahlen). Bemerkenswert ist, daß eisenfreie Glasflüsse viel mehr Wärmestrahlen durchlassen (mehr als die Hälfte) als solche, welche Spuren von Eisenoxydul enthalten und dadurch grünlich gefärbt sind. Z. B. Crownglas mit Eisenoxydul blaugrün gefärbt, läßt nur $^3/_4$ Prozent Wärmestrahlen durch. Man kann also durch Zusatz von Eisenoxydul zur Glasschmelze Gläser gewinnen, welche leuchtende Strahlen sehr reichlich, aber von Wärmestrahlen nur sehr geringe Mengen durchlassen.[4]) — Geschmolzene, durchsichtige Plättchen von Chlor- und Bromsilber sind für Strahlen längster Wellenlänge gut durchlässig (Schultz-Sellack).[5])

Die infraroten Strahlen äußern im allgemeinen nur in geringem Maße eine chemische Wirkung; immerhin ist dieselbe auf photographischem Wege nachweisbar, z. B. durch die Photographie des Sonnenspektrums oder des Bogenspektrums (z. B. der Alkalien) usw. auf Bromsilbergelatineplatten, welche mittels Cyanin, Pinocyanol, Dicyanin, Kolumbiagrün oder anderen Farbensensibilisatoren sensibilisiert, belichtet und wie gewöhnlich entwickelt wurden; gewisse Formen von lange erwärmter Bromsilberkollodium-Emulsion ermöglichen nach

---

1) Pfaundler, Lehrbuch der Physik. 1898. II, 2. S. 645.
2) Eders Geschichte d. Phot. 1905. S. 215.
3) Archiv f. wissensch. Phot. 1900. S. 216.
4) Zeitschr. f. Beleuchtungswesen. 1895. S. 236.
5) Sitzungsber. d. Königl. preuß. Akad. d. Wissensch. in Berlin 1869. S. 745.

Abney[1]) die Photographie infraroter Spektralerscheinungen unter gewissen Bedingungen (allerdings schwierig) auch ohne Farbensensibilisator und auch gewöhnliche Bromsilbergelatine gibt bei sehr langer Belichtung Andeutungen von infraroten Spektrumbildern, welche, namentlich bei Verwendung von Glasprismen, in der Regel solarisiert werden durch Nebenwirkung des diffus gemachten roten Lichtes (G. Meyer),[2]) also als positive Bilder erscheinen. Farbensensibilisatoren ermöglichen aber die Herstellung normaler Spektrumnegative; in beiden Fällen kann man im Sonnenspektrum bis ungefähr zur Wellenlänge von 1000 $\mu\mu$ oder etwas darüber hinaus gelangen. Ferner löschen die infraroten Strahlen das Phosphoreszenzlicht der Balmainschen Leuchtfarbe u. dergl. aus. (Vergl. S. 448.)

Vergleichung der chemischen Lichtwirkung und Wärmewirkung.

Vergleicht man die chemische Einwirkung der Lichtstrahlen mit der chemischen Wirkung des Erhitzens, so ergibt sich, daß die Produkte der photochemischen Einwirkung in vielen (aber nicht in allen) Fällen der Erhitzung analog sind. Häufig aber ist der Mechanismus der Lichtreaktion ein anderer als bei den entsprechenden durch Wärme im Dunkeln veranlaßten Reaktionen (s. S. 75 und 329).

Manche durch Licht bewirkte Veränderungen lassen sich auch durch Temperaturerhöhung hervorbringen [Reduktion von Goldchlorid oder Silbernitrat auf Zeug, Papier, ätherischer Chlorgoldlösung (Rumford, Juch, Bd. I dieses Handbuches, S. 91), Vereinigung von Chlor und Wasserstoff, Zersetzung von Salpetersäure, Quecksilberoxyd, Silberoxyd, Bleichen von Safflor, Campeche, Curcuma usw. (Gay-Lussac und Thénard), Veränderung von Phosphor].

In manchen Fällen kann aber eine Temperaturerhöhung das Licht durchaus nicht vertreten (Zersetzung von Chlor-, Brom-, Jodsilber),[3]) häufig jedoch fördert die Erhöhung der Temperatur die Wirkung des Lichtes, so z. B. auf Chlorwasser (Draper),[4]) auf Ferrioxalat, auf das Gemisch von Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat, welches bei 60 Grad dreimal und bei 100 Grad 185 mal so viel Quecksilberchlorür im Lichte ausscheidet, als bei 0 Grad (Eder);[5]) auf ein

---

1) Philosoph. Magazin. 1876. (5) I, S. 414; Philos. Transact. 1880. Bd. 171, II, S. 655; 1886. Bd. 177, II, S. 547 (Abney gelangte bis λ 2000 $\mu\mu$).

2) Physik. Zeitschr. 1900. Bd. 2, S. 6.

3) Daß unter gewissen Umständen dennoch die Wärme einwirkt, s. Zantedeschi und Borlinetto (Wien. Akad. Ber. 21, S. 243) und Abney 204.

4) Fortschritte d. Physik. 1845. S. 276.

5) Wien. Akad. Ber. Bd. 80 [2], S. 636 und Bd. 82 [2]. 1880.

Gemenge von Kaliumchromat und Gelatine wirkt das Licht bei 25 Grad dreimal rascher, als bei 5 Grad (Vidal),[1] bei 11 Grad doppelt so rasch, als bei 0 Grad (Lamy).[2] — Vergl. S. 76.

Sowohl bei nassen Kollodiumplatten als Trockenplatten (z. B. Emulsionsplatten) kann man die Exposition abkürzen, wenn man den Entwickler erwärmt. (Näheres s. bei den einzelnen Verfahren.)

Thermographien (Wärmebilder).

Den Berührungsbildern oder Hauchbildern Mosers analog sind die Wärmebilder von Hunt und Knorr[3]) und die Bilder durch Elektrizität von Karsten.

Hunt untersuchte die Wärmebilder oder Thermographien näher und fand, daß besonders dann gute Hauchbilder durch Wärme erhalten werden, wenn man ungleiche Metalle aufeinander legt, dann trennt und schließlich Quecksilberdämpfen aussetzt. Sehr scharfe Abdrücke erhielt er durch Auflegen einer Münze (Goldmünze) auf eine Kupferplatte, welche erhitzt wurde. Es wirken nach Hunt die Wärmeverhältnisse stark auf das Resultat ein.

Verschiedene Gläser, Glimmer usw. auf eine polierte Kupferplatte gelegt, ließen einen durch Dämpfe sichtbar werdenden Eindruck zurück. Als die mit diesen Körpern bedeckte Kupferplatte den Sonnenstrahlen und dann Quecksilberdämpfen ausgesetzt wurde, erschienen die Bilder verschieden deutlich in folgender Ordnung: Unter berußtem Glas, Crownglas, rotem Glas, Glimmer, orangefarbenem Glas, Papier, Kohle, einem Goldstück, blauem Glas. So zeigte sich deutlich, daß nur die Wärmestrahlen Einfluß auf das Metall hatten (Hunt).

Die Wirkung, durch welche das thermographische Bild entsteht, ist ohne Zweifel eine sehr komplizierte. Die Wärmestrahlung hat hierbei einen sehr großen Anteil und die materiellen Dämpfe, welche der erhitzte Gegenstand ausgibt, können auch eine Rolle spielen. Bei den Bildern der Münzen usw. ist entschieden die Wärme vorherrschend.

Niepce setzte 1859 die Versuche seiner Vorgänger über Wärmebilder fort.[4])

Durch dunkle strahlende Wärme von 100° C. kann man auf gesilbertem Papier durch Hervorrufung Bilder hervorbringen. Allerdings erfolgt der Eindruck sehr langsam.

Legte Niepce auf eine erwärmte (100°) Metallplatte einen Kupferstich oder sonstigen Druck, dann ein mit Silbernitrat getränktes Papier, so entstand in den Lichtern des Stiches ein lichtbraunes Bild. Auf Papier, das zuerst mit Silbernitrat, dann Goldchlorid getränkt war, entstand aber ein violettes Bild von den Schwärzen des Stiches, resp. von den Buchstaben. Auch auf mehrere Millimeter Entfernung reproduzierten sich große Buchstaben; dagegen nicht, wenn man ein Blatt Glimmer

1) Bull. soc. franç. Phot. Bd. 875, S. 92.
2) Mon. de la Phot. 1879. S. 16.
3) Poggend. Annal. d. Physik. Bd. 58, S. 563.
4) Compt. rend. Bd. 48, S. 1001.

[redacted]

oder Metall dazwischen bringt. (Tinte, Graphitzeichnungen kopieren sich selten.) — Glasierte Porzellanplatten mit schwarzen Buchstaben gaben Abdrücke; mit Glasur überzogene aber nicht. — Münzen und Kameen reproduzierten sich sehr gut, selbst auf eine Entfernung, auch wenn ein sehr dünnes Blatt Glimmer, Silber oder Kupfer dazwischen gelegt wurde, wenn die Pressung stark oder die Temperatur hoch war. — Auch gefärbte Zeuge kopierten; bald aber entstand ein Abdruck der Schatten, bald der Lichter (variabel, je nach der Natur der Farbe und Beize). Z. B. gab Indigoblau auf weißem Kattun stets eine Kopie des Blau, bei Berlinerblau dagegen von Weiß.

Auch Gaultier de Claubry fand (1859), daß es genügt, in einem Trockenofen ein bedrucktes oder beschriebenes Blatt einer Temperatur von 100° auszusetzen, um, wenn man es dann mit einem lichtempfindlichen Papiere bedeckt, ein Bild zu erhalten, das sich sodann wie ein Lichtbild entwickeln läßt (vergl. Russell-Effekt Seite 317).

Die gewöhnlichen Bromsilbergelatinetrockenplatten zeigen bei Temperaturunterschieden von ungefähr 0° C. bis 30° C. keine bemerkenswerte Differenz der Lichtempfindlichkeit, vorausgesetzt, daß die Temperatur der Entwicklerflüssigkeit selbst nachträglich ein und dieselbe war. Bei —18° C brauchen Bromsilbertrockenplatten eine ungefähr doppelte Belichtungszeit als bei gewöhnlicher Zimmertemperatur, und zwar leidet die Empfindlichkeit der Rapidplatten weniger als die von mittelmäßig empfindlichen Bromsilber- oder Chlorsilbergelatineplatten (Abney). Selbst bei ganz niedrigen Temperaturen, z. B. bei —200° C., wird die Wirkung des Lichtes sehr stark verringert, jedoch hört die chemische Lichtwirkung nicht auf, während alle anderen chemischen Wirkungen bei so großer Kälte aufhören und auch galvanische Elemente keinen Strom geben (Dewar).[1]

Die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers wird bei — 200° C. auf zirka den fünften Teil (Abney, Dewar) herabgesetzt, nach anderen Angaben sogar auf den vierhundertsten Teil (Gebrüder Lumière). [Vergl. Bd. III. 5. Aufl. S. 81.] — Die verschiedenen Temperaturen der Entwicklerbäder während des Hervorrufens sind von großem Einfluß auf den photographischen Hervorrufungsprozeß des latenten Lichtbildes; bei 0° C. geht der Prozeß meistens schon viel langsamer als bei 15° C. vor sich (s. Bd. III. S. 83).

Die zu den Positivprozessen verwendeten Reaktionen des Lichtes auf Silbercitrat, Chromatgelatine und Ferrisalz bleiben bei sehr tiefen Temperaturen in meßbarer Zeit durch Licht aus. Die Erdalkalisulfide phosphoreszieren bei tiefer Temperatur nicht. Dagegen werden sie durch Licht bei der tiefen Temperatur doch so erregt, daß sie beim späteren Erwärmen im Dunkeln leuchten (Lumière).[2]

Bekanntlich verändert sich Bromsilbergelatineemulsion bei sehr andauerndem Sieden derartig, daß anfangs unter Änderung der

---

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1895. S. 415.

2) Compt. rend. 1899. Bd. 128, S. 359 und 549.

AgBr-Modifikation die Lichtempfindlichkeit (für den Entwicklungsprozeß) enorm steigt; darüber hinaus wird das Bromsilber beim Sieden derartig verändert, daß es sich ohne vorausgegangene Lichtwirkung im Entwickler schwärzt (die Platten entwickeln sich „schleierig"); dieser Art von Zersetzung kann bis zu einem gewissen Grade durch Zusatz von überschüssigem löslichen Bromsalz vorgebeugt werden. — Ähnliches gilt für Chlorsilbergelatine, bei welcher lösliche Chloride schleierwidrig wirken (Eder).

Wird frisch gefälltes gewaschenes Chlorsilber mit Wasser im Dunkeln einige Stunden gekocht, so wird es von Ferrooxalat viel rascher geschwärzt (reduziert), als ebensolches nicht gekochtes Ag Cl (Guntz).[1]

Carey Lea stellte Versuche in dieser Richtung an und fand, daß Licht bei gewöhnlicher Temperatur und Wärme im Finstern oberhalb 100° C. dieselbe Veränderung auf Bromsilberpapier herbeiführen, sowie daß im zugeschmolzenen Rohr in Wasser aufgeschlämmtes Chlor- und Bromsilber oberhalb 100 Grad sich auch im Finstern schwärzen.[2]

Den Einfluß von Licht und Wärme auf Chlor-, Brom- und Jodsilber studierte ferner Acworth.[3] Er fällte die Silbersalze aus Wasser oder Alkohol, trug den gewaschenen Niederschlag auf Glas teils mit, teils ohne Gelatine auf, trocknete und prüfte die Silbersalzschicht teils kalt, teils nach dem Erhitzen auf 50 Grad, 100 Grad, 160 Grad C. auf das Verhalten gegen Entwickler. Es zeigte sich, daß bei allen Silbersalzen das Erhitzen auf 50 Grad C. die Empfindlichkeit steigert; bei 100 Grad C. trat bei AgBr + Gelatine das Maximum der Empfindlichkeit ein, bei 160 Grad C. zeigte sich kein Bild, sondern Schleier; bei 200 Grad C. wirkte der Entwickler aber gar nicht mehr. Jod- oder Chlorsilber verhielten sich ähnlich.

Eine auf 90 Grad C erhitzte Bromsilbergelatinetrockenplatte gibt häufig im Entwickler eine gleichmäßige Schwärzung (Abney); es wirkt hier also andauerndes Erwärmen wie schwaches Licht. — Jedoch geht beim Erwärmen einer vorbelichteten Platte das latente Lichtbild bei zirka 80 Grad C. ziemlich rasch wieder zurück (Gaedicke).[4]

Legt man ein Gelatinenegativ auf eine Bromsilbergelatineplatte, preßt beide in einen Kopierrahmen, welcher an Stelle der Glasscheibe ein schwarzes Eisenblech von

---

1) Phot. Wochenbl. 1905. S. 90. (Guntz glaubt diese Reaktion durch Bildung einer anderen Chlorsilbermodifikation erklären zu sollen; vielleicht liegt aber dennoch eine mikrochemische Chlorabspaltung vor. E.)

2) Americ. Journ. of Science (3) Bd. 41, S. 259; Zeitschr. f. physik. Chemie. 1891. S. 522.

3) Phot. Journ. 1892. S. 20.

4) Eders Jahrb. f. Phot. 1898. S. 122.

[redacted]

3 mm Stärke besitzt, und belichtet bei einer Petroleumlampe drei Stunden lang oder wärmt das Eisenblech mit einer heißen Platte, so erhält man beim Entwickeln ein schwaches positives Bild auf der Gelatineplatte. Das Bild wird dadurch hervorgerufen, daß die Gelatine des Negativs durch die Einwirkung der Wärme ausdünstet und diese Ausdünstung der empfindlichen Platte mitteilt.[1])

Joly kühlte die Rückseite einer Platte zur einen Hälfte mit Schnee von fester Kohlensäure und Äther auf zirka — 80° C. ab, und erwärmte die andere Hälfte mit Flanell, der in heißes Wasser getaucht war; vor der Platte befand sich doppeltes Glas, um die abgekühlte Hälfte vor dem Beschlagen mit Reif zu schützen. Die Platte wurde dem Lichte einer Gasflamme ausgesetzt und entwickelt, nachdem die Platten vorher auf eine gleichmäßige Temperatur gebracht worden waren. Die kalte Hälfte zeigte nun eine schwache Lichtwirkung, die warme entwickelte sich kräftig. Die orthochromatischen Platten zeigten die Differenz noch stärker als die gewöhnlichen Platten. Spektralaufnahmen zeigten, daß die orthochromatischen Platten in der Kälte nahezu dem Spektrum auf der gewöhnlichen Platte entsprachen.[2])

Steiner[3]) in Prag stellte (1896) Photographien auf sehr stark abgekühlten Bromsilbergelatineschichten durch Anpressen von Münzen oder anderen Reliefs her; die vom Relief berührten, also erwärmten Stellen schwärzen sich im Entwickler rascher als die andern. Prof. Steiner führte in der Wiener Photographischen Gesellschaft diese Versuche in der Weise vor, daß er Bromsilbergelatineplatten in einen Brei von absolutem Alkohol und fester Kohlensäure im Finstern tauchte, wobei sie sich auf zirka — 100° C. abkühlten. Dann zog er sie heraus, legte (im Finstern) ein Geldstück darauf, welches gewöhnliche Zimmertemperatur hatte, nahm es nach einigen Augenblicken wieder weg und setzte die Platten dem Gaslicht für sehr kurze Zeit aus. Die erwärmten Stellen empfingen einen Lichteindruck, die kalten aber nicht; im Entwickler erscheint deshalb das Bild der erhabenen (d. i. der die Platte erwärmenden) Teile. — Die Methode kann zu einer „Photographie der Wärmestrahlen" ausgebildet werden (Mai 1896).

Phosphoreszenzerscheinungen treten bei sehr großer Kälte immer noch deutlich hervor. Dewar experimentierte mit den verschiedensten Substanzen bei — 180° C. und fand, daß die Phosphoreszenz warmer Leuchtsteine beim Abkühlen zwar verlöscht, daß sie aber trotz der Kälte Licht absorbieren und bei folgendem Erwärmen unter lebhafter Phosphoreszenz wieder abgeben, z. B. die üblichen Leuchtsteine, ferner Eierschalen, Federn, Papier, Wolle, Gelatine, Hydrochinon, Resorcin, Glyzerin, Platincyandoppelsalz usw.[4])

Nach Pictet und Altschul treten aber Phosphoreszenzerscheinungen bei sehr niedrigen Temperaturen (— 70 bis — 100° C.) nicht mehr auf. Es ist also anzunehmen, daß die Erscheinung der Phosphoreszenz auf gewissen Molekularschwingungen der Körper beruht. Durch Abkühlung verringert man nach und nach die Wärmeschwingungen und in gleichem Maße ist eine Abnahme der Lichtquellen bei der Phosphoreszenz bemerkbar, bis zum gänzlichen Erlöschen der letzteren.[5])

Selbstleuchten einer Uran- und einer Platinverbindung bei sehr niedriger Temperatur. Nach einem von J. Dewar unternommenen Versuche,

1) Wallot (Phot. Mitt. Bd. 33, S. 244; aus Bull. Soc. franç.).

2) Brit. Journ. of Phot. 1894. S. 953; Phot. Wochenbl. 1894. S. 265.

3) Eders Jahrb. f. Phot. 1897. S. 365.

4) Chem. Soc. London. 1894; Chem. Zentralbl. 1895. S. 1.

5) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1894. S. 386.

den Henry Becquerel, wie er in der Pariser Akademie der Wissenschaften mitteilte, wiederholt hat, wird ein Urannitratkristall von selbst leuchtend, wenn man ihn in flüssige Luft oder, noch besser, in flüssigen Wasserstoff eintaucht. Platincyanür zeigt dieselbe Erscheinung. Dewar führt das Leuchten auf einen elektrischen Vorgang zurück, der durch molekulare Kontraktion erzeugt wird. Becquerel meint auf Grund seines Versuches, daß diese Erklärung zuzutreffen scheine.[1])

Photographie dunkler Wärmestrahlen. Ives[2]) ließ das Licht eines Kalklichtes in eine Kamera fallen und stellte einen metallischen Gegenstand vor, so daß ein Schattenbild entstand. Dann schob er vor das in einem Kasten befindliche Kalklicht einen schwarzen Glasschirm, welcher nur die Wärmestrahlen durchläßt, und brachte dann an die Stelle der Visierscheibe eine mit Leuchtfarbe bestrichene phosphoreszierende Tafel. Die Wärmestrahlen löschten nun an den Bildstellen das Phosphoreszenzlicht aus und wenn er die Tafel mit einer Bromsilberplatte in Kontakt brachte, entstand ein positives Bild. Heißes Eisen an Stelle des Kalklichtes erwies sich nicht brauchbar, indem seine Strahlen durch Wasserdampf der Luft absorbiert wurden. (Diese Methode entspricht der Methode Becquerels; s. S. 450.)

Über die verschiedene Art, in der sich die Phosphoreszenz der Mineralien unter dem Einfluß des Lichtes und der Wärme zeigt, stellt H. Becquerel Versuche an.[3])

1) Prometheus. 1901. Nr. 623, S. 816.

2) Eders Jahrb. f. Phot. 1889. S. 348.

3) Compt. rend. 1891. Bd. 112, S. 557; Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1891. S. 419.

[redacted]

ACHTUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

BEZIEHUNGEN ZWISCHEN ELEKTRISCHEN UND PHOTOCHEMISCHEN VORGÄNGEN. — LICHTELEKTRISCHE ERSCHEINUNGEN.

Bei den nahen Beziehungen, welche zwischen Licht und Elektrizität bestehen, ist es nicht überraschend, daß gewisse photographische oder photochemische Erscheinungen ebensowohl durch Lichtstrahlen als dunkle Strahlen elektrischer Kraft ausgelöst und durchgeführt werden können (Wirkung der Elektrizität auf photographische Schichten).

Die Elektrizität vermag nicht nur direkte oder indirekte Lichtphänomene zu veranlassen (das Leuchten Geißlerscher Röhren, elektrisches Licht usw.), sondern das Licht beeinflußt auch die elektrischen Eigenschaften fester und flüssiger Körper, und zwar durch Änderung des elektrischen Leitwiderstandes belichteter Elektrizitätsleiter; durch Erzeugung und Veränderung elektromotorischer Kräfte an verschiedenartigen in Elektrolyte getauchten lichtempfindlichen Elektroden; das Licht vermag auch beim Auftreffen auf gewisse feste und flüssige Körper die Abgabe von Elektrizität zu veranlassen sowie elektrische Ströme im Vakuum oder im gaserfüllten Raume und darauf beruhende Modifikationen der Gasentladungen hervorzurufen.

I. Wirkung der Elektrizität auf photographische Schichten. Elektrographie.

Der elektrische Funke reduziert Chlorsilber, ähnlich wie das Licht (Becquerel 1841),[1] ebenso auch Brom- und Jodsilber (Pinaud 1843).[2] — Auch die Lichtenbergschen Figuren lassen sich auf photo-

---

1) Bibl. universelle. Bd. 33, S. 400; Poggend. Annal. d. Physik. 1841. Bd. 130, Seite 43.

2) L'Institut. Bd. 11, S. 248.

graphischem Wege in den von elektrischen Entladungen getroffenen lichtempfindlichen Jod-, Brom- oder Chlorsilberplatten nachweisen.

Bekanntlich zeigt sich bei den sog. Lichtenbergschen Figuren (beim Bestäuben einer elektrisch geladenen Platte) ein qualitativer Unterschied der Figuren, je nachdem die elektrische Entladung positiv oder negativ war.

In ganz ähnlicher Weise entstehen schöne strahlenartig verlaufende oder verästelte usw. Figuren, wenn man den elektrischen Funken direkt auf photographische Brom-, Chlor- oder Jodsilberplatten fallen läßt und diese dann entwickelt.

Pinaud verglich 1851 die Wirkung der Elektrizität mit der des Lichtes auf lichtempfindliche Daguerreotypplatten und Papiere. Er erhielt beim Durchschlagen des Funkens durch jodierte oder bromierte Silberplatten glänzende Flecken von stahlblauer Farbe; schon ganz kleine Funken machen einen Eindruck, welche beim Entwickeln mit Quecksilberdämpfen (nach Art der Daguerreotypen) deutlich hervortreten. Auch mit Bromsilber-, sowie Silbernitrat- und Chlorsilberpapier gelang der Versuch, besonders leicht mit Jodsilberpapier, welches durch den elektrischen Funken rasch, durch Lichtwirkung dagegen viel weniger alteriert wird; die positive Elektrizität macht auf letztere zackige, die negative runde Flecken.[1]

Odgen N. Rood[2] ließ den elektrischen Funken direkt auf eine empfindliche nasse Jodsilberkollodiumplatte fallen und erhielt beim nachfolgenden Entwickeln mit Eisenvitriollösung sehr scharfe Bilder nach Art der Lichtenbergschen Figuren. Er hielt diese Bilder für durch Lichtwirkung (nicht durch Elektrizität) entstandene. Der positive Funken gab einen Stern mit einem oder mehreren Ringen; der negative Funken gab ein ganz anderes photographisches Bild, nämlich Ringe, ohne Stern. Ähnliches fand später Schnauß (1875).[3]

Tommasi zeigte,[4] daß das dunkle (nicht leuchtende) elektrische Effluvium einer Holzschen Elektrisiermaschine gleichfalls Bilder auf Bromsilbergelatine erzeugt, ähnlich wie Lichtstrahlen.

Über die Bilder, welche entstehen, wenn man die Entladungen eines elektrischen Induktoriums bei empfindlichen photographischen Platten vorbeiführt, s. auch Trouvelot,[5] ferner Sieben.[6]

Sehr genaue Studien nebst Photographien über elektrische Entladungserscheinungen verdankt man auch Baron Hübl und v. Obermayer.[7]

Über die Photographie der elektrischen Funken und insbesondere der Funken im Wasser stellte A. Righi Versuche an.[8]

---

1) La Lumière. 1851. Bd. 1, S. 118.

2) Poggend. Annal. d. Physik. Bd. 193, S. 595.

3) Phot. Archiv. 1875.

4) Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1886. S. 427.

5) Compt. rend. Bd. 108, S. 346; Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1888. Seite 560.

6) Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1888. S. 730.

7) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. 1889.

8) Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1885. S. 802.

Sehr eingehende Studien über das Verhalten der Anode und Kathode bei der elektrischen Entladung eines Funkens in photographischen Schichten machten Gothard,[1]) Armstrong (s. u.), Lehmann,[2]) Przibram[3]) u. a.

Als Elektrizitätsquelle kann eine kleine Wimshurstmaschine dienen. Läßt man zwei stumpfe Kupferdrähte als Elektroden im Abstande von einigen Zentimetern eine photographische Bromsilbergelatineplatte berühren, so daß stille Glimmlichtentladungen sich büschelförmig ausbreiten, so erleidet die photographische Platte nach wenigen Sekunden



Positiver Pol. Negativer Pol.

Fig. 34. Positive und negative Büschelentladung samt Funkenentladung auf einer Bromsilbergelatineplatte.

eine Veränderung, und man kann das Bild mit den gewöhnlichen photographischen Entwicklern hervorrufen.

Nähert man die Pole und steigert durch rascheres Drehen die Leistungsfähigkeit der Elektrisiermaschine, so treten neben den büschelförmigen Glimmlichtentladungen auch Funkenentladungen ein, welche in Fig. 34[4]) ersichtlich sind und die Funkenbahn sowie das Glimm-

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1889. S. 111.

2) Lehmann, Die elektrischen Lichterscheinungen oder Entladungen. 1898.

3) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. 1899. IIa. Bd. 108, S. 1161; 1901. IIa. Bd. 110, S. 960. — Es werden einige Besonderheiten der durch Funkenentladung auf photographischen Platten erzeugten Figuren besprochen.

4) Nach einer an der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt von Prof. Novak hergestellten Aufnahme.

licht und den positiven und negativen Pol der Erscheinung erkennen läßt. Der Verlauf der positiven Lichtfäden ist ähnlich den Kraftlinien für zwei entgegengesetzt geladene Punkte.

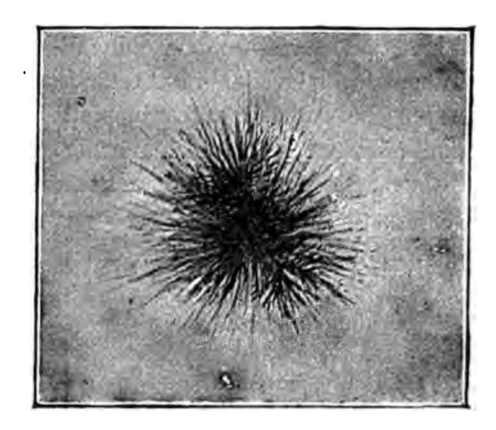


Fig. 35. + Elektrizität.

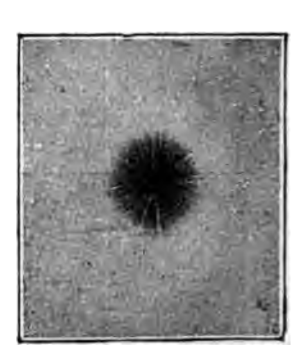
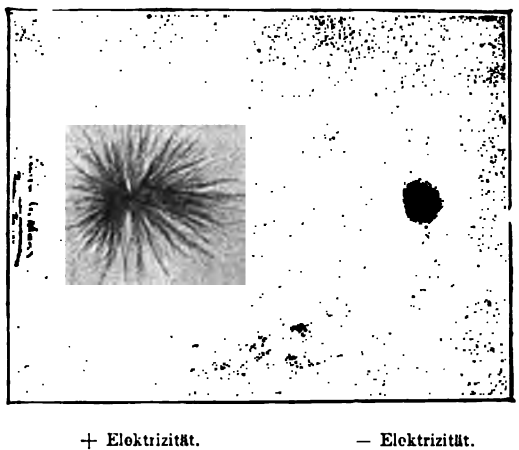


Fig. 36. — Elektrizität.

Auf Bromsilberplatten macht der elektrische Funke einen Eindruck (Stern), welcher beim Behandeln mit jedem photographischen Entwickler sich hervorrufen läßt.[1])

Der einfachste Weg, solche Bilder zu erzeugen, ist nach E. v. Gothard der folgende: Man legt eine gewöhnliche Bromsilbergelatine-Emulsionsplatte auf eine isolierende Unterlage, so daß die empfindliche Schicht nach oben gerichtet ist; nach dieser Vorbereitung ladet man eine kleine Leydener Flasche auf einer Influenzmaschine nach Belieben mit + oder — Elektrizität und berührt die Mitte der Platte mit der Kugel der Flasche, oder noch besser, stellt man einen Draht senkrecht zu der Platte isoliert auf und berührt diesen mit der Kugel. Selbstverständlich muß das in einem Dunkelzimmer geschehen. Wenn jetzt die Platte in gewöhnlicher Weise entwickelt wird, erscheint ein schöner Stern mit vielen langen, zarten Strahlen, wenn positive Elektrizität entladen (Fig. 35), oder eine Scheibe aus unzähligen feinen, sektorenartigen Strahlen bestehend, wenn negative Elektrizität zur Erzeugung benutzt wurde (Fig. 36).



+ Elektrizität. — Elektrizität.
Fig. 37.

---

1) Vergl. Sieben, Elektrische Figuren auf lichtempfindlichen Platten (Sitzungsber. d. Königl. Akad. d. Wiss. in Berlin. 1889. Bd. 25, S. 395).

Wenn beide Belegungen der Flasche durch Drähte auf eine Platte geleitet waren, so wird die positive Figur mehr elliptisch (Fig. 37). Bei einem starken Funken und kleinem Abstande der Elektroden kann der Funke auch durchschlagen, wodurch eine interessante Abbildung (Fig. 38) erzeugt wird, welche besonders schön hervortritt, wenn die Glasseite der Platte mit Stanniol überzogen war und mit der Erde in leitender Verbindung stand.

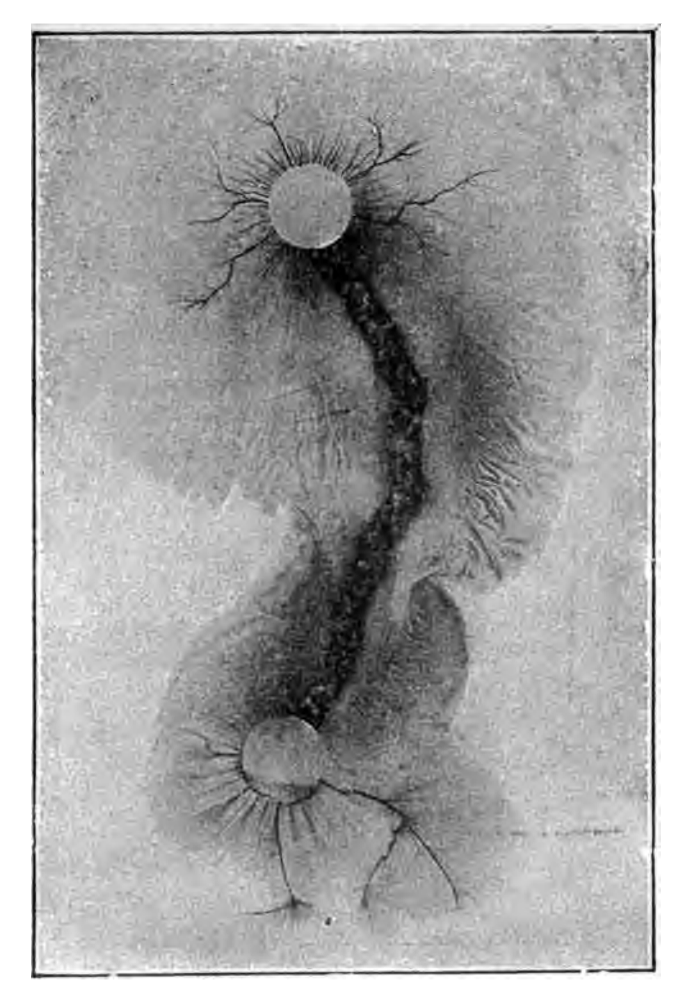


Fig. 38. Bild einer positiv elektrischen Funkenentladung auf Bromsilbergelatine.

Mit einer starken Influenzmaschine von 15 bis 20 cm Funkenlänge, bei Anwendung großer Platten von 24 × 30 cm, ist es möglich, wunderbare Figuren zu erhalten, welche die Verbreitung und Abzweigung der Elektrizität und die Verschiedenheit der beiden Pole sehr schön zeigen.

Arbeitet man mit großen Funken, so muß man einige Vorbereitungen machen, der Verschleierung der Platte vorzubeugen. Gothard benutzte die folgende Anord-

nung: Die Influenzmaschine (selbsterregende Doppel-Influenzmaschine nach Wimshurst mit 15 cm Funken) wurde hinter einer großen Tafel aufgestellt. In die Tafel wurden zwei Löcher gebohrt und in denselben Glasröhren befestigt, durch welche die Leitungsdrähte gezogen wurden. Der eine Draht wurde mit einer isolierten Kugel, der zweite mit einem Konduktor der Maschine in Verbindung gebracht; mit dem

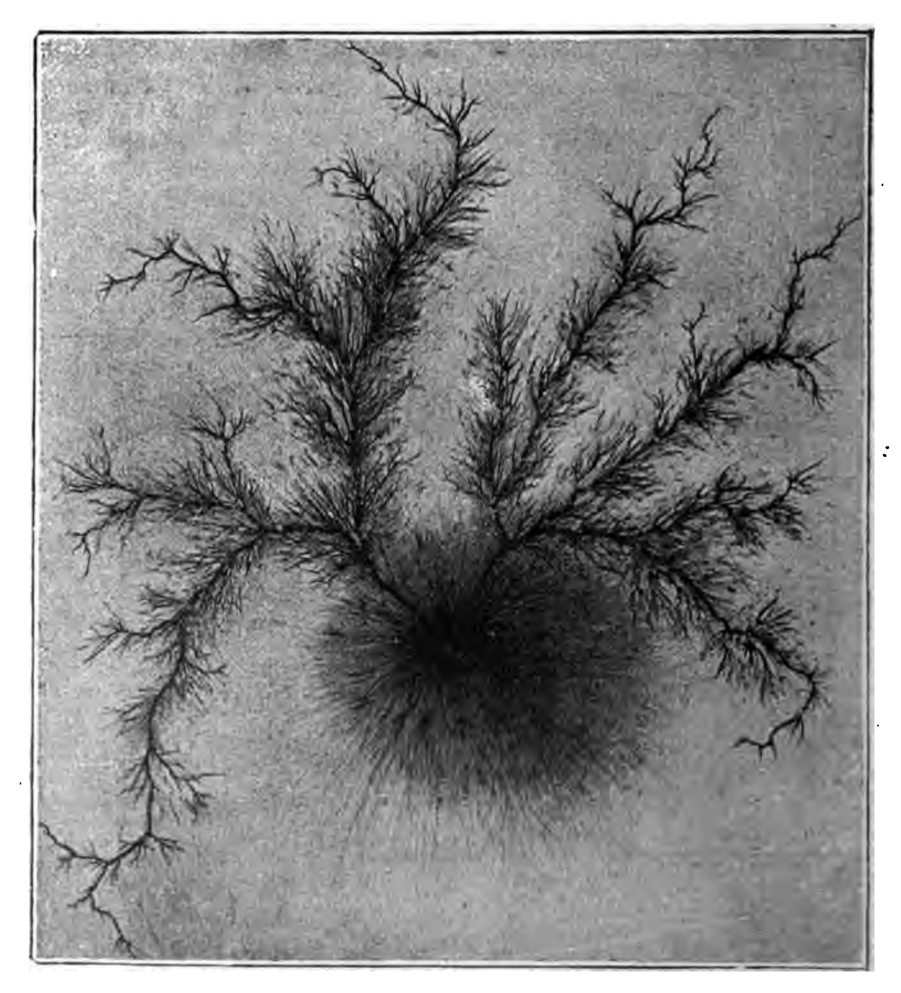


Fig. 39. Bild einer positiv elektrischen Funkenentladung auf Bromsilbergelatine.

anderen, freien Konduktor wurden Funken in die Kugel geleitet. Die empfindliche Platte wurde auf der Glasseite mit Stanniol belegt und diese Belegung mit dem Drahte, welcher von dem Konduktor kam, verbunden; der mit der Kugel kommunizierende Draht wurde auf die Mitte der Platte aufgesetzt und dann ein starker Funke in die Kugel eingeschlagen. Nach der Entwicklung kommt ein zartes verästeltes Bild zum Vorschein. Das Bild des positiven Funkens zeigt Fig. 39, das des negativen Funkens Fig. 40.

Benutzt man eine Wimshurstmaschine, deren Pole mit Zwischenschaltung je einer kleinen Leydener Flasche mit den Elektroden in Verbindung stehen, so daß jedesmal, wenn ein Funke zwischen den Polen der Maschine überspringt, eine Entladung über die Platte geht, so erzielt man (an atmosphärischer Luft, bei normalem Druck) nach

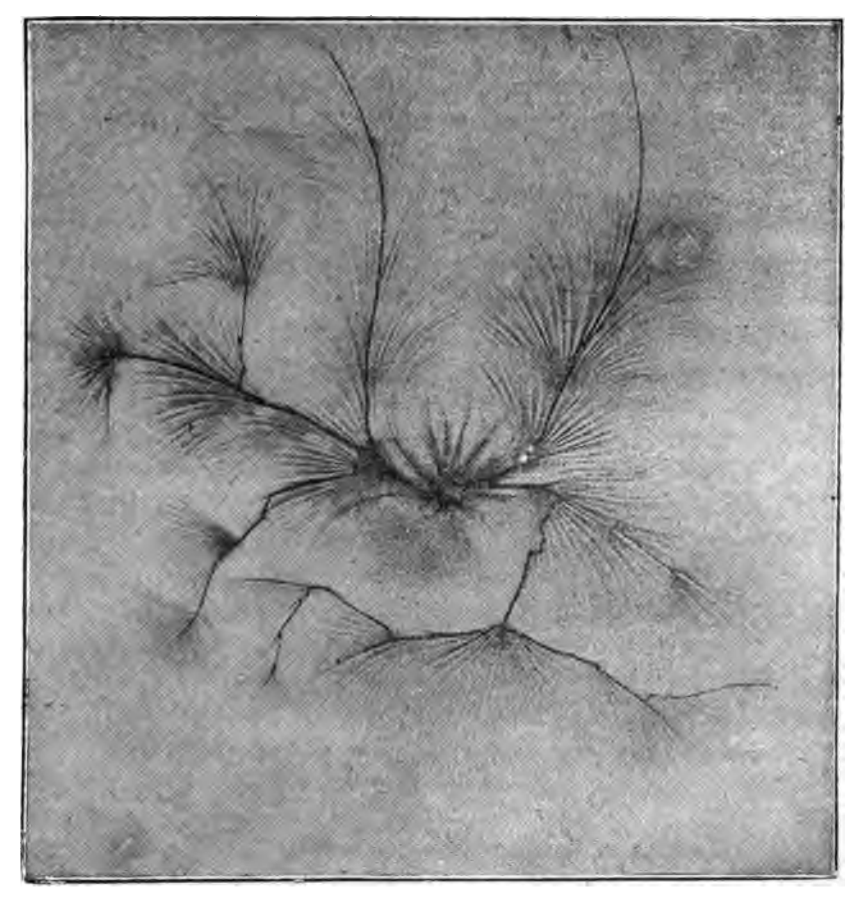


Fig. 40. Bild einer negativ elektrischen Funkenentladung auf Bromsilbergelatine.

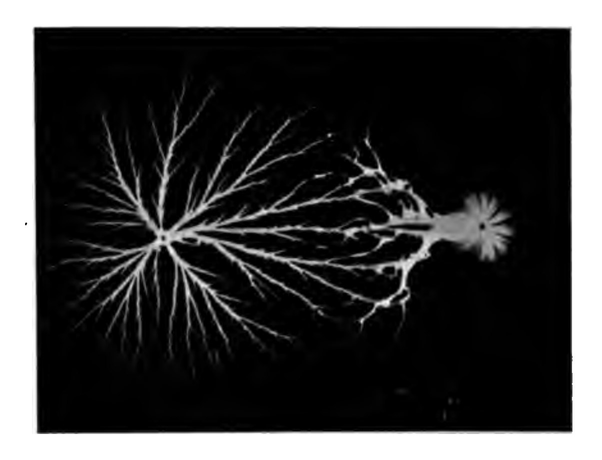
Przibram[1]) häufig die in Fig. 41 abgebildete Entladungserscheinung; bei Verdünnung der Luft beobachtet man eine Abnahme der Zahl der positiven Zweige, dagegen eine Zunahme ihrer Breite.

Das negative Büschel bleibt in der Regel kürzer und ärmer an Verästelungen als der positive. Treffen sich beide Arten von Funken-

1) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss in Wien. Bd. 108, S. 1161.

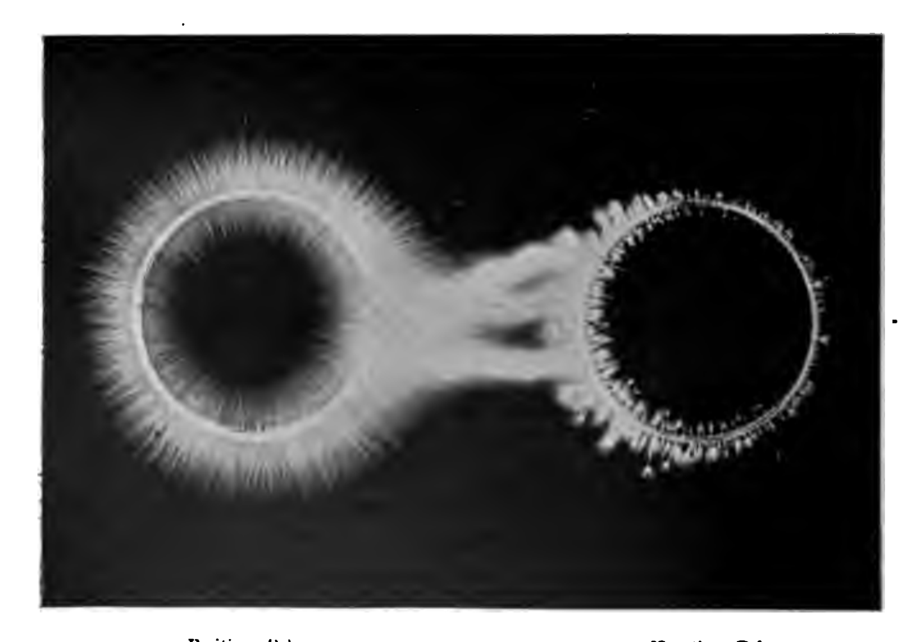
entladungen, so liegt die Stelle, wo positive und negative Elektrode zusammentreffen, etwa bei $^2/_3$ des Abstandes von der positiven Elektrode entfernt.

Die Unterschiede der elektrischen Figuren, namentlich die in der Regel größere Ausdehnung der positiven Figur sucht **Przibram**



Positiver Pol. Negativer Pol.

Fig. 41. Positive und negative elektrische Entladungserscheinungen auf Bromsilberplatten.

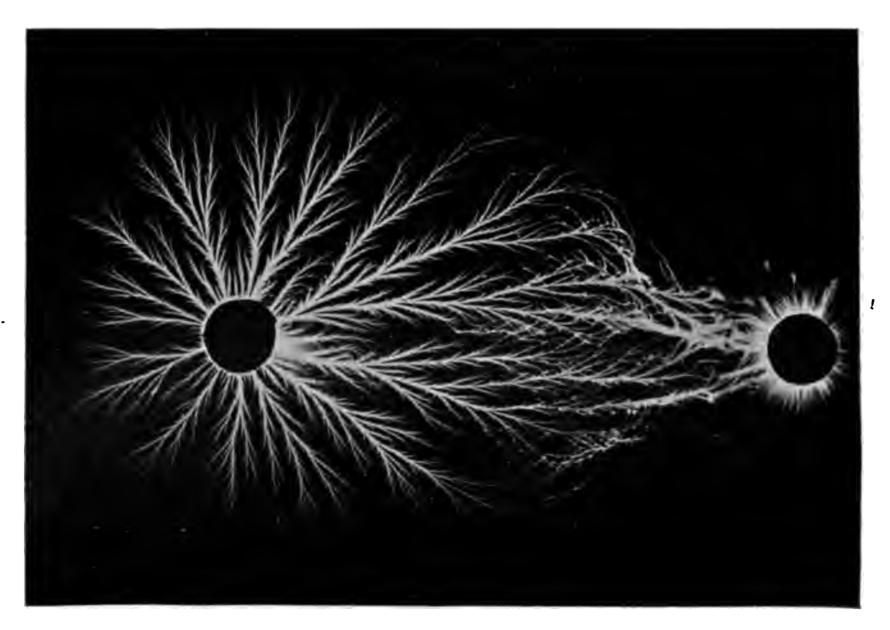


Positiver Pol. Negativer Pol.

Fig. 42. Elektrische Entladungen zwischen ringförmigen Elektroden auf Bromsilbergelatine (Ruhmkorffscher Flaschenfunken).

dadurch zu erklären, daß die Entladung am positiven Pol wohl später beginnt, aber sich rascher ausbreitet; bei geringem Gasdruck, bei geringer Elektrodendichtung wächst die negative Figur rascher als die positive (es tritt Umkehrung ein), ebenso in Kohlensäureatmosphäre.

Läßt man zwischen ringförmigen Metallelektroden den Funken eines starken Ruhmkorffschen Induktoriums auf Bromsilbergelatine überspringen, so erscheint beim Entwickeln die in Fig. 42 reproduzierte Figur (Verkleinerung auf ein Sechstel nach einer Originalphotographie von Eder und Valenta, welche 1900 bei der Pariser Weltausstellung



Positiver Pol. Negativer Pol.

Fig. 43. Elektrische Funkenentladungen (+ und —) auf Bromsilberplatten.

ausgestellt war). Von der positiven Elektrode gehen (an der Luft bei normalem Druck) nach allen Richtungen gezackte und geweihförmig verästelte Zweige aus, die zum Teil frei in eine Spitze endigen, zum Teil sich nach einwärts krümmen. Die negative Elektrode umgibt meist ein runder, strahlenförmig in Sektoren geteilter Fleck.

Die Formen der elektrographischen Figuren sind außerordentlich mannigfaltig und besonders schön in Lord Armstrongs „Electrical movement in air and water" (1897) abgebildet.

Wir bringen in Fig. 43 eine Reproduktion einer solchen Armstrongschen, durch Funkenentladung zwischen zwei Elektroden auf eine Bromsilbergelatineplatte hergestellten Figur.

Mitunter werden positive und negative Figuren einander sehr ähnlich, wie Sieben[1]) zeigte und wie dies auch aus der von Armstrong hergestellten und in Fig. 44 abgebildeten Photographie ersichtlich ist.

Diese starken Verästelungen und größere Ausdehnung des positiven Funkenbildes wird befördert durch das plötzliche Eintreten der Funkenentladung (Przibram);[2]) führt man die Elektrizität mit Halbleitern als Elektrode langsam zu, so werden die positiven Lichtenbergschen Figuren ähnlich den negativen, wie zuerst Reitlinger[3]) zeigte.

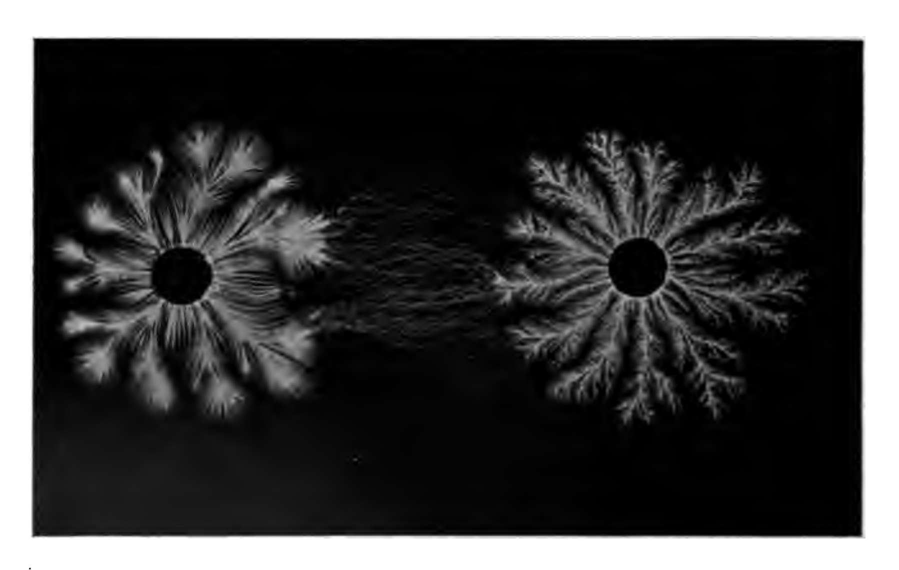


Fig. 44. Elektrische Funkenentladungen auf Bromsilbergelatineplatten.

Hübl und Obermayer[4]) fixierten die auf Wasser gleitenden Funken, indem sie auf dem Wasser ein Stück lichtempfindliches Papier schwimmen ließen; es zeigte sich, daß die Enden der auf dem Wasser sich ausbreitenden Strahlen sich blätterartig verbreiten.

Weitere Einzelheiten über diese Phänomene s. Lehmann, „Die elektrischen Lichterscheinungen oder Entladungen wie Glimmen, Büschel usw.". Halle 1898. S. 403; ferner Lehmann, „Molekularphysik". Leipzig 1889.

---

1) Prometheus. 1893. Bd. 4, S. 454; Lehmann, Die elektrischen Lichterscheinungen. 1898. S. 405.

2) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. IIa. 1901. Bd. 110, S. 960.

3) Ibid. II. Bd. 83. S. 683.

4) Ibid. II. 1890. Bd. 98. S. 419.

[redacted]

Über Lichtenbergsche Figuren bei elektrischen Entladungen auf photographischen Platten s. auch Stephan Leduc.[1])

Über Photographien elektrischer Funkenentladungen publizierte auch J. Pike.[2])

Legt man eine Münze auf eine Trockenplatte, benutzt sie als Elektrode und läßt den elektrischen Funken durchschlagen, so bildet sie sich ab. Man nennt solche Abbildungen „Elektrographien“[3]) oder „Effluviographien“.[4])

Karsten zeigte die Möglichkeit des Entstehens von elektrischen Hauchbildern (1842), wenn man eine Münze auf eine Glasplatte legt, den elektrischen Funken durchschlagen läßt und anhaucht, wodurch ein vollständiges Bild der Münze entsteht.

Grove (1857) erzeugte eigentümliche „Elektrophotographien“ auf folgendem Wege. Er legte zwischen zwei Glasplatten Buchstaben, aus weißem Papier geschnitten, bedeckte die Außenseite der einen mit Stanniol und ließ den elektrischen Funken durchschlagen. Die Innenseite trug jetzt ein Bild der Buchstaben, welches durch Hauch sichtbar wurde. Es ließ sich auch zum Vorschein bringen, wenn die erwähnte Platte mit einer sensiblen nassen Kollodiumschicht überzogen wurde und dieselbe nach einigen Sekunden Belichtung mit Pyrogallus entwickelt wurde. Nedden fand ähnliches.

Volpicelli (1857) legte auf eine jodierte Silberplatte eine elektrisch erregte Siegellackscheibe, worin die Zeichnung einer Medaille abgedrückt war, und ließ nach 48stündiger Berührung Quecksilberdämpfe einwirken. Das Quecksilber lagerte sich an den, den vertieften Stellen der Zeichnung entsprechenden Teilen am stärksten ab und gab ein Bild der Medaille.[5])

Über photographische Reproduktion ohne Lichtwirkung mittels Elektrizität stellte Boudet Versuche an.[6]) Er legte zwei Goldstücke auf eine Bromsilbergelatineplatte, verbindet die eine Elektrode einer Leydener Flasche mit dem einen Goldstück, nähert den

---

1) Revue des Sciences photogr. 1905. S. 1 mit Figur.

2) Brit. Journ. of Phot. Almanac. 1905. S. 727 mit Figur.

3) Nach Rood (Poggend. Annal. d. Physik. 1862. Bd. 117, S. 595).

4) Nach Tommasi (Compt. rend. 1886. Bd. 102, S. 677). Vergl. Lehmann, Die elektrischen Lichterscheinungen. 1898. S. 88.

5) Horns Phot. Journ. 1857. S. 39.

6) Über Elektrographien (Abbildungen von Münzen usw. auf photographischen Trockenplatten mittels des elektrischen Funkens) siehe die Broschüre von Dr. M. Boudet, La Photographie sans Appareils. Paris, O. Doin. 1886. — Im Auszuge: Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1886. S. 427.

Knopf derselben dem anderen und wiederholt das Verfahren; beim Hervorrufen erhält man auf der Platte negative Bilder. Legt man auf die Bromsilberplatte nur eine Münze, welche mit der einen Elektrode der Holzschen Maschine verbunden ist, und führt um dieselbe die andere herum, so entsteht ebenfalls ein Bild. —

Diese Art der Elektrographien gelingt mit Hilfe einer kleinen Holzschen Influenzmaschine so leicht, daß man sie als Vorlesungsversuch zeigen kann. Man legt im Dunkeln eine Silber- oder Gold-



Fig. 45. Elektrographie einer Münze mit Funken- und stillen Büschelentladungen.

münze (oder anderes Metall) auf eine Bromsilbergelatineplatte, die auf einem Stanniolblatt liegt, welches mit dem einen Pol der Influenzmaschine verbunden ist. Die Münze ist mit dem zweiten Pol leitend verbunden; setzt man die Maschine in Bewegung, so entsteht nach wenigen Sekunden eine Elektrographie, an welcher in photographischen Entwicklerbädern die Reliefstellen als Schwärzung sich entwickeln und ein Bild der Prägung geben; man kann hierbei in der Umgebung der Münze die strahlenförmigen stillen Büschelentladungen sowie die Bahnen der Funkenentladungen erkennen (s. Fig. 45).

[redacted]

Über elektrophotographische Phänomene („Elektrographien“ mittels Funkenentladung durch Münzen, welche auf photographische Platten gelegt werden usw.) schrieb auch Bade,[1]) ferner Schnauß in seinem „Photographischen Zeitvertreib“ (5. Aufl. 1896).

Man kann nach Boudet mit Schriften sowie photographischen Negativen elektrographisch vervielfältigen. Wird mit Tinte auf ein Papier eine Figur gezeichnet und dasselbe zwischen die photographische Platte und eine Metallscheibe gelegt, so erscheint ebenfalls ein Bild der Figur. Legt man unter die empfindliche Platte eine matte Glasplatte, so werden die Bilder schärfer. Jedoch gibt auch das reflektierte Licht einer Lampe solche Bilder. Wird auf die empfindliche Platte eine Photographie gelegt, welche auf der Hinterseite mit Stanniol bedeckt ist, und läßt man die elektrische Entladung über seine ganze Fläche hinübergehen, so wird dieselbe ebenfalls reproduziert. Bringt man in einen allseitig geschlossenen Kasten ein Negativ und darauf eine lichtempfindliche Platte, und bedeckt den Kasten oben und unten mit je einer Metallplatte, welche an die beiden Pole eines Induktionsapparates angeschlossen werden, so wird durch die zwischen den Platten entstehenden Ströme die Platte belichtet und bei der Entwicklung nach $^1/_4$ stündiger Einwirkung erhält man gute Elektrophotographien.

Über Herstellung von Diapositiven mittels elektrostatischer Induktion nach nassen Kollodiumnegativen s. J. Whitworth.[2])

Elektrische Funken innerhalb der Kamera. Wenn Zelluloidfilms, die in einer Kamera exponiert worden sind, entwickelt werden, so zeigen sie manchmal ein Netzwerk von Linien, die auf dem Negativ schwarz und auf dem von diesen genommenen Druck weiß sind. Dieselben beeinträchtigen die Schönheit des Bildes in unangenehmer Weise. Diese Mängel, „elektrische Zeichnungen“, werden erzeugt, wenn man die Rollfilms zu schnell dreht. Wird der Apparat in dieser Weise behandelt, so erzeugt die Reibung winzige elektrische Funken, und dann erfolgen die eigentümlichen Zeichnungen.[3])

Versuche, die Empfindlichkeit photographischer Platten durch Elektrisieren zu steigern. Man hat wiederholt versucht, die Lichtempfindlichkeit photographischer Platten durch Anwendung der Elektrizität zu steigern, jedoch ohne Erfolg. Daguerre versuchte die Erzeugung der Lichtbilder durch Anwendung der Elektrizität zu beschleunigen. Er elektrisierte die jodierte Metallplatte, wobei er sie isolierte und während der Operation in der Camera obscura auch isoliert erhielt; dadurch soll die Platte sehr empfindlich geworden sein. Dennoch scheint die Sache bei weiteren Versuchen sich nicht bewährt zu haben, da man nichts von einer wirklichen Verwendung mehr hörte.[4])

Auch Roggerson hatte 1857 versucht eine Platte der Berührung mit einer galvanischen Batterie auszusetzen, aber nichts besonderes beobachtet.[5])

Wird durch eine nasse Jodbrom-Kollodiumplatte während der Exposition ein schwacher elektrischer Strom geleitet, so wird nach Boll[6]) die Empfindlichkeit gesteigert. Ein stärkerer Strom führt die elektrolytische Zersetzung der Platte herbei. Die Einwirkung des elektrischen Stromes während der Entwicklung (saure Entwicklung mit Eisenvitriol) ist ohne jedes Resultat.

---

1) Bull. Soc. franç. phot. 1900. S. 510 mit Figur.
2) Photogram. 1900. S. 48 mit Figuren.
3) D. Phot.-Ztg. 1902. S. 362.
4) France industrielle. 1841. Dinglers polytechn. Journ. Bd. 81, S. 157 und Bd. 154, S. 281.
5) Horns Phot. Journ. 1858. Bd. 10, S. 95.
6) Phot. Mitt. 1878. Bd. 15, S. 209.

Die mit Anwendung von Elektrizität gemachten Aufnahmen auf nassen Platten zeigen entschieden mehr Durcharbeitung als ohne dieselbe, jedoch ist die Wirkung keine sehr eklatante (Roloff und Beisgen).[1])

Auch die Versuche, Bromsilbergelatineemulsion in flüssigem Zustande mittels Durchleiten eines sehr schwachen elektrischen Stromes empfindlicher zu machen, blieben erfolglos.

Einfluß des Lichtes auf die elektrische Leitfähigkeit.

Das Licht beeinflußt den Leitungswiderstand mancher Körper für Elektrizität. Sehr auffallend ist dies beim Selen (s. S. 96);[2]) auch bei Silber nimmt die Leitungsfähigkeit durch die Belichtung allerdings nur um $1^1/_4$ Hundertstel Prozent zu (Börnstein).[3]) — Insbesondere die goldfarbige allotrope Silbermodifikation, welche aus Silbernitrat nach Zusatz von Seignettesalz und Eisenvitriol entsteht (s. S. 193), ändert beim Belichten den elektrischen Leitungswiderstand (Oberbeck).

Über lichtelektrische Empfindlichkeit von Schwefelsilber s. S. 199.

Über die Einwirkung des Lichtes auf das elektrische Leitungsvermögen des Chlor- und Bromsilbers stellte Arrhenius[4]) Versuche an. Er wickelte um eine rechteckige Glastafel zwei parallele Silberdrähte im Abstande von 2 mm, bestrich diese mit einer ammoniakalischen Lösung von AgCl oder AgBr und erwärmte bis zum Eintrocknen der Schicht. Die Silberdrähte wurden mit einem Galvanometer verbunden, eine Batterie eingeschaltet und Licht auf die Chlorsilber-

---

1) Phot. Mitt. 1879. Bd. 15, S. 303. Auch Dumas ließ Elektrizität während der Exposition durch die Platte strömen (Bull. soc. franç. phot. 1875. 1. Bull. Assoc. belge phot. Bd. 1, S. 250).

2) Auf die Leitfähigkeit des Selens übt auch die Temperatur einen außerordentlichen Einfluß, ebenso die Modifikation. Siemens (Poggend. Annal. d. Physik. 1876. Bd. 159, S. 117) unterscheidet eine „metallische" und „nicht metallische" Modifikation, weil ersteres beim Erwärmen (analog den Metallen) schlechter leitend wird, letzteres aber beim Erwärmen (nach Art der Elektrolyte) besser leitet; das „metallische" Selen entsteht beim langsamen Abkühlen des geschmolzenen Selens, das „nicht metallische" beim andauernden Erwärmen des amorphen Selens auf 200° C. (ohne es zu schmelzen). Auch in der Lichtempfindlichkeit variieren beide Modifikationen. — Vergl. auch Ruhmer (Physik. Zeitschr. 1902. Bd. 3, S. 468; ferner R. Marc (Zeitschr. f. anorgan. Chemie. 1903. Bd. 37, S. 459) und Ch. Ries, Das elektrische Verhalten des kristallinischen Selens gegen Licht und Wärme (Inaugural-Dissert. 1902; Beibl. z. d. Annal. d. Physik. 1903. S. 1101).

3) Börnstein, Einfluß des Lichtes auf den elektrischen Leitwiderstand der Metalle (Habilitationsschrift, 1877); Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1881. S. 199. — Die Angabe Börnsteins war von Siemens in Zweifel gezogen worden (Sitzungsber. d. Königl. preuß. Akad. d. Wiss. 1877. S. 300).

4) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. 1887. Bd. 96; Eders Jahrb. f. Phot. 1895. S. 201.

[redacted]

schicht geworfen. Bei der Belichtung gab das Galvanometer einen größeren Ausschlag. Das Maximum der Wirkung liegt bei den Fraunhoferschen Linien G — H (entsprechend der größten chemischen Wirkung im Sonnenspektrum). Färbt man das Chlorsilber mit Farbstoffen (optischen Sensibilisatoren), so erhält man ein zweites Maximum des elektrischen Leitungsvermögens, welches dem Absorptionsstreifen des Farbstoffes entspricht.

Arrhenius[1]) hält dieses Leitungsvermögen für ein elektrolytisches und erklärt daraus das photochemische Gesetz der Proportionalität zwischen den Lichtstärken und den umgesetzten Substanzmengen, welches die photographischen Prozesse beherrscht, soweit nicht störende Umstände hinzutreten. Auch die Photoströme werden im allgemeinen bei konstantem Elektrodenpotential der Lichtstärke proportional gefunden, d. h. die lichtempfindlichen Schichten liefern der Lichtstärke proportionale Mengen von freiem Halogen. Diese photoelektrischen Erscheinungen erklärt Arrhenius nach der Ionentheorie.

Es beruht jedes elektrolytische Leitungsvermögen auf einem Dissoziationsvorgange; ein Körper wird elektrolytisch leitend, indem sich seine Moleküle in Atome von entgegengesetzter Ladung (Ionen) spalten. Die Leitfähigkeit eines Körpers hängt von der Bewegung seiner Ionen ab; wird durch die Belichtung die Bewegungsenergie (zufolge Resonanzerscheinung) der Ionen gesteigert, so wird der Körper durch Beleuchtung mit geeignetem Licht eine vergrößerte Leitfähigkeit bekommen. Dieselbe Anschauung überträgt Arrhenius auf die photoelektrische Empfindlichkeit des Chlor- und Bromsilbers, des Schwefelsilbers und Selens (vergl. S. 99).

Über den „Einfluß des Lichtes auf den elektrischen Leitwiderstand" s. R. Ed. Liesegang, Beiträge zum Problem des elektrischen Fernsehens. Düsseldorf. II. Aufl. 1899.

Über Widerstandsänderung wässeriger Salzlösungen durch Licht. Läßt man elektrisches Bogenlicht auf Lösungen wirken, so soll sich, nach H. Cunningham (1902), nur eine äußerst geringe Vermehrung der Leitfähigkeit (unter 1 Prozent) ergeben. Bei Kurt Regner findet aber ein solcher Einfluß des Lichtes nicht statt; auch Röntgen- und Kathodenstrahlen erwiesen sich in dieser Hinsicht wirkungslos.[2])

Die unter dem Einflusse des Lichtes, der Kathoden- oder Röntgen- oder Radiumstrahlen erhöhte elektrische Leitfähigkeit der Gase beruht auf einer Ionisierung (s. Elektrische Theorie).

Bei Strahlen von gegebener Intensität ist die Ionisation dem Drucke des Gases proportional. Dagegen ist sie bei gleichem Drucke,

---

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1895. S. 201; 1898. S. 171.

2) Physik. Zeitschr. 1903. S. 861.

wie Versuche mit Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxyd, Wasserstoff und Stickoxyd zeigten, von der Natur des Gases unabhängig.[1])

Einwirkung des Lichtes auf elektrisches Verhalten. Die Wirkung des Lichtes beruht häufig in einer Umwandlung einer Modifikation in eine solche von größerer elektrischen Leitfähigkeit, worauf Gibson aufmerksam machte. Bekanntlich zeigt Selen bei Belichtung eine größere elektrische Leitfähigkeit als in nicht belichtetem Zustande; beim Aufhören der Belichtung stellte sich der ursprüngliche Leitwiderstand wieder her. Ähnlich verhält sich gewöhnlicher kristallinischer Schwefel, wenn auch in viel geringerem Maße.

Neben diesen vorübergehenden Umwandlungen gibt es aber auch dauernde. So verwandelt sich der gelbe Phosphor unter dem Einflusse des Lichtes in die rote Modifikation, welche eine deutlich größere Leitfähigkeit besitzt. Ebenso wird das rote kristallinische, nicht leitende Quecksilbersulfid schwarz amorph, aber auch dabei leitfähig.

Weiter weist Gibson auf die von Arrhenius gemachte Beobachtung hin, daß die elektrische Leitfähigkeit einer Silberhaloidschicht unter dem Einflusse des Lichtes erhöht wird. Goldoxyd und Silberoxyd entwickeln, dem Lichte ausgesetzt, Sauerstoff, und es hinterbleiben die im hohen Grade leitfähigen Metalle. Ebenso geht Quecksilberoxydul durch die Einwirkung des Lichtes in Quecksilber und Quecksilberoxyd über, Quecksilberchlorür in Quecksilber und Quecksilberchlorid. Bleioxyd absorbiert unter dem Einflusse des Lichtes Sauerstoff und bildet Mennige und Bleisuperoxyd, die die Elektrizität verhältnismäßig gut leiten.

Chlorwasser, ein schlechter Leiter der Elektrizität, wird unter der Einwirkung von Licht zu Salzsäure, einem in wässeriger Lösung sehr gut leitenden Körper. Schweflige Säure gibt in wässeriger Lösung ohne Luftsauerstoff durch Lichtwirkung Schwefelsäure und freien Schwefel.

Im allgemeinen kann man also, abgesehen von einigen zweifelhaften Fällen, mit Gibson übereinstimmen, daß die Wirkung des Lichtes dahin geht, möglichst gute Leiter für elektrische Ströme zu bilden.

Photoelektrische Ströme. Elektronen.

Eine jede materielle Verschiedenheit zweier Elektroden, welche in einen Leiter zweiter Ordnung tauchen, ruft einen galvanischen Strom hervor. Es läßt sich daher voraussehen, daß auch zwei mit einer lichtempfindlichen Substanz überzogene Metallplatten in einer leitenden Flüssigkeit einen Strom geben, sobald der eine durch Licht verändert wird. Solche Ströme nennt man photoelektrische Ströme.

Diese photoelektrischen Ströme hören in der Regel sofort nach der Belichtung auf. Deshalb gestatten diese Phänomene die galvanische Messung der photochemischen Wirkung.

E. Becquerel war der erste, welcher versuchte, Elektrizität direkt aus der Lichtenergie zu erzeugen. Er fand, daß durch Bestrahlung von Metallen, welche in schwach saure, neutrale oder alka-

---

1) Mac Lennan (Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 37, S. 513); Eders Jahrb. f. Phot. 1902. S. 474.

lische Lösungen eingesenkt waren, elektrische Ströme erzeugt wurden. Grove (1858), Pacinotti (1863), Hankel (1877) u. a. setzten diese Versuche fort, wie R. Ed. Liesegang[1]) ausführlich beschreibt.

E. Becquerel sprach schon zur Zeit des Bekanntwerdens der Daguerreotypie die Schlußfolgerung aus: Jede chemische Aktion zwischen zwei Körpern erregt einen elektrischen Strom, das Licht übt eine chemische Wirkung, somit kann es Anlaß zur Entstehung eines Stromes geben. Er fand in der Tat, daß, wenn von zwei in einer Flüssigkeit befindlichen Chlorsilberplatten (Fig. 46, *B*) die eine belichtet wird, zwischen beiden ein elektrischer Strom zirkuliert, welcher die Magnetnadel eines Galvanometers ablenkt.

E. Becquerel fand 1839 und 1840, daß zwischen zwei, in saure oder alkalische Flüssigkeiten getauchten Platin-, Gold- oder Silberplatten sofort ein elektrischer Strom zirkuliert, sobald man auf die eine der Platten Licht fallen läßt. Ein besonders starker Strom entsteht, wenn die Platten einen Überzug von Chlor-, Brom- oder Jodsilber haben. Taucht man zwei chlorierte Silberplatten in Salzsäure und belichtet eine derselben, so fließt ein elektrischer Strom von der unbestrahlten Platte als Kathode zur bestrahlten als Anode. Becquerel stützte darauf sogar eine Methode der Photometrie. Griveaux studierte den photoelektrischen Strom bei Jodsilberplatten näher.[2])

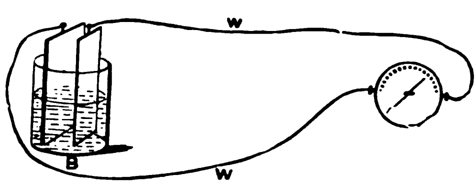


Fig. 46. Apparat zur Nachweisung photoelektrischer Ströme.

Das von Becquerel (1841) konstruierte elektrochemische Photometer[3]) besteht, wie aus der Fig. 47 ersichtlich ist, aus einem Glasgefäße *RR* von 6 cm Länge, 6 cm Höhe und 5 cm Breite, in welchem mittels der Stützen *AA'* die Platten *LL'* schwebend erhalten werden. Die zwei Säulen *AA'* sind isoliert und endigen nach abwärts in zwei Knöpfe *BB'*, an welchem die Drähte des Galvanometers befestigt werden. Der ganze Apparat wurde durch einen lichtdicht schließenden Deckel MNM_1 zugedeckt, welcher an einer zu den Platten parallelen Seitenfläche eine Belichtungsöffnung enthielt (in der Fig. 47 durch die Platte *L* gedeckt), deren Weite durch die Schraube *O* regulierbar

---

1) R. Ed. Liesegang, Beiträge zum Problem des elektrischen Fernsehens. 2. Aufl. Düsseldorf 1899.

2) Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1888. S. 178.

3) Becquerel, La lumière, ses causes et ses effets. Bd. II, S. 121. (Auch Pizzighelli, Aktinometrie. S. 151.)

war. Durch diese Einrichtung war es möglich, nur eine Platte der Lichtwirkung auszusetzen, während die andere im Dunkeln verblieb.

Die Bedingungen, welche zu erfüllen waren, um mit diesem Apparate die besten Resultate zu erhalten, waren folgende:

1. Das Galvanometer muß sehr empfindlich sein.

2. Die Lösung des Photometers muß gut leiten, jedoch nicht die empfindliche Schicht angreifen; eine Mischung von 2 g Schwefelsäure-Monohydrat und 100 g Wasser gab die besten Resultate.

3. Die Silberplatten dürfen keine Legierung enthalten und müssen ganz gleichmäßig präpariert sein. Sie dürfen nicht polarisiert und sollen so identisch wie möglich sein. Trotz aller Vorsichten konnte Becquerel eine anfängliche Polarisation nicht vermeiden, welche verursacht, daß bei dem im Finstern zusammengestellten Apparat nach Schließung der Leitung eine starke Ablenkung der Magnetnadel nach der einen oder der anderen Richtung stattfand. Vor Beginn der Experimente mußte Becquerel 6, 12 bis 48 Stunden warten, bis die Nadel in die Ruhestellung gekommen war. Behufs Vermeidung von Zeitverlusten hatte Becquerel mehrere Plattenpaare in Vorrat, welche er in Kontakt zueinander in angesäuertem Wasser aufbewahrte.

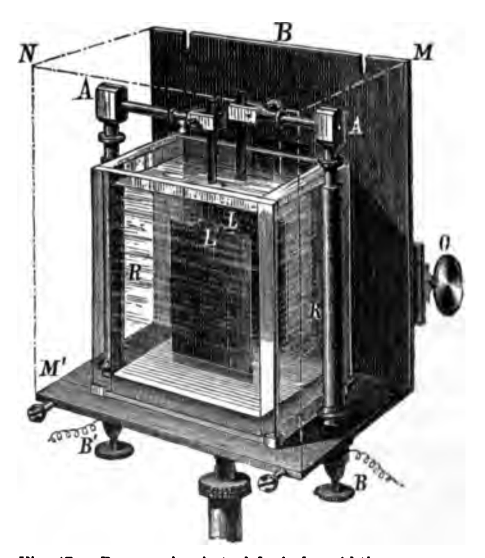


Fig. 47. Becquerels photoelektrisches Aktinometer.

Becquerel verwendete bei diesem Photometer Schichten von Jod-, Brom- und Chlorsilber, mit Vorliebe jedoch dickere Schichten von Silbersubchlorür,[1]) nachdem diese Substanz die regelmäßigsten Wirkungen hervorbrachte und innerhalb derselben Grenzen wie die Retina des Auges für die Strahlen von verschiedener Brechbarkeit empfindlich ist.

Bei Beobachtung der oben erwähnten Vorsichtsmaßregeln zeigte der Apparat eine bedeutende Empfindlichkeit und waren die durch das Licht hervorgebrachten Wirkungen ziemlich konstant. Trotz der kleinen Oberfläche der Platte waren die durch das Sonnenlicht erzielten Effekte so bedeutend, daß Becquerel nur einen kleinen Bruchteil der Platte den Wirkungen desselben auszusetzen brauchte, um eine Deviation der Nadel des Galvanometers von 20 bis 30° zu erzielen. Das Licht einer Kerze auf 10 cm von der Platte aufgestellt, bewirkte eine Ablenkung von 12 bis 15°.

---

1) Becquerel bereitete sich das Silbersubchlorür entweder durch Eintauchen der Silberplatte in eine verdünnte Lösung von Kupferbichlorid oder durch Einwirkung des elektrischen Stromes auf die in eine verdünnte Salzsäurelösung getauchte Silberplatte, wobei letztere als positive Elektrode fungierte. Nach vollendeter Chlorierung erwärmte er die Platte auf 150 bis 200° bis zur Erzielung der eigentümlichen Rosafarbe, welche deren Empfindlichkeit für die sichtbaren Strahlen des Spektrums sicherte.

[redacted]

Bei Anwendung der Flamme einer Carcel-Lampe zeigte die Nadel im Anfange der Belichtung eine Ablenkung von 14°, nach einer Stunde 16°, nach zwei Stunden 14°, nach drei Stunden 13°; die Wirkung war daher als ziemlich konstant zu bezeichnen. Aus diesen und mehreren anderen, auch mit Sonnenlicht ausgeführten Experimenten wies Becquerel nach, daß, wenn die Belichtung jedesmal nur von kurzer Dauer war (1 bis 2 Minuten), der Apparat den ganzen Tag über auf gleicher Empfindlichkeit erhalten und zu mehreren Beobachtungen benutzt werden konnte.

Nach Becquerels eigenem Ausspruche könnte jedoch die Deviation der Nadel oder die Intensität des elektrischen Stromes nicht als proportional der chemischen Reaktion und mithin auch der Intensität des Lichtes gedacht werden; sie diente nur um nachzuweisen, ob die chemische Intensität des Lichtes unter gewissen Umständen größer oder kleiner war als unter anderen.

Mit dem elektrochemischen Aktinometer untersuchte Becquerel auch die Wirkungen, welche die verschiedenen Teile des Spektrums auf Jodsilber und violettem Silbersubchlorür ausüben. Er fand für Jodsilber, vom roten Ende ausgehend, den Beginn der Wirkung bei *F* und das Maximum der Wirkung zwischen *G* und *H*; über *H* hinaus nimmt selbe bis *P* ab, über *P* hinaus war keine Wirkung bemerkbar. Begann er jedoch seine Untersuchungen vom ultravioletten Ende des Spektrums an, so erhielt er bei *E* eine mehr ausgesprochene Wirkung als im früheren Falle; es zeigten sich sogar bemerkbare Effekte in Gelb, Orange und Rot. Über *A* hinein war kein Effekt bemerkbar. Durch Wiederholung der Operation waren die Wirkungen in den weniger brechbaren Strahlen noch auffälliger, diese Erhöhung der Wirkung in den weniger brechbaren Strahlen zwischen *A* und *F* überschritt jedoch eine gewisse Grenze nicht und war das Maximum nicht größer als das Maximum bei den brechbareren Strahlen. Die Ursache dieser Erscheinung war nach Becquerel darin zu suchen, daß, wenn die Beobachtungen vom roten Ende begonnen wurden, das Jodsilber noch keinen Lichteindruck erhalten hatte, während im entgegengesetzten Falle dasselbe durch die vorangegangene Wirkung der brechbaren Strahlen für die wenigen brechbaren empfindlich wurde. Letztere bezeichnete Bunsen als „rayons continuateurs“, weil sie selbst nicht imstande wären, eine Wirkung auszuüben, sondern nur eine, wenn auch noch so schwache vorhergegangene Wirkung fortzusetzen.[1])

Ähnliche Ergebnisse erhielt Becquerel bei seinen Versuchen mit Silbersubchlorid. Die folgende Tabelle enthält einige Resultate, welche er mit Jodsilber und Silbersubchlorid erhielt (jene im Maximum der Wirkung gleich 100 angenommen), sowie die Leuchtintensitäten der einzelnen Regionen des Spektrums, wie sie von Fraunhofer bestimmt wurden:

Sonnenspekrum		Leuchtkraft	Elektrische Intensität	
Hauptfarben	Hauptlinien		Mit vorbelichtetem Jodsilber	Mit Silbersubchlorid
Äußerstes Rot	*A*	nicht wahrnehmbar	5	kaum wahrnehmbar
Rotorange . .	*B*	3,2	20	20
„ . .	*C*	9,4	32	35
Gelb	*D*	100	68	75

1) Über die Erscheinung, welche Bunsen und Roscoë als photochemische Induktion bezeichneten, s. S. 291.

Sonnenspektrum		Leuchtkraft	Elektrische Intensität	
Hauptfarben	Hauptlinien		Mit vorbelichtetem Jodsilber	Mit Silbersubchlorid
Grün . . .	*D*	Maxim. ungefähr bei 0,3 *DE* von *D* aus	100 Maxim. bei 0,6 *DE* von *D* aus	100 Maximum bei 0,1 *DE*
	E	48,0	75	85—90?
Anfang des Blau . .	*F*	17,0	20 Minimum bei *F* zwischen *F* und *G*	73
Indigo . . .	*G*	3,1	100 Maxim. ungefähr 0,4 *GH* von *G* aus	19
Äußerstes Violett . .	*H*	3,1	72	kaum wahrnehmbar
	I	0,6	40	"
	M	0,6	27	"
	N	0,6	17	"
	O	0,6	13	"
	P	0,6	5	"

Obwohl die Intensitäten der elektrischen Ströme nach Becquerel nicht zum Messen der chemischen Intensität des Lichtes verwendet werden können, so dienen sie doch dazu, um die Lage der Maxima und Minima der Wirkung und um die Ausdehnung der wirksamen Teile des Spektrums auf die auf den Silberplatten befindlichen lichtempfindlichen Substanzen zu beurteilen.

Ein übersichtliches Bild dieser Wirkungen gibt die folgende graphische Darstellung (Fig. 48) der Werte dieser Tabelle:

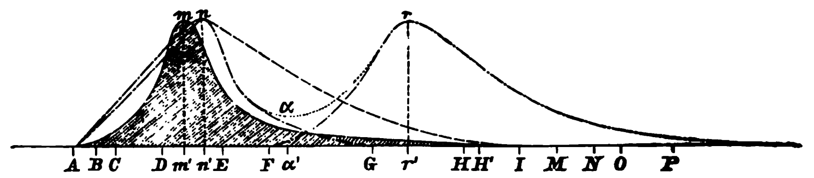


Fig. 48. Wirkung des Sonnenspektrums auf Becquerels Aktinometer.

AmH ist die Kurve der Lichtintensitäten;

AnH ist die Kurve der elektrischen Intensitäten bei Anwendung von Silbersubchlorür;

AnαrP ist die Kurve der elektrischen Intensitäten bei Anwendung von vorbelichtetem Jodsilber; wurde letzteres nicht vorbelichtet, so stellt *PrF* allein die Kurve der elektrischen Intensitäten dar.

Das Elektro-Aktinometer von Becquerel wurde von Egoroff später neuerdings studiert und gefunden, daß dieser Apparat als Photometer wirkt, wenn man zwischen ihm und der Lichtquelle ein die ultravioletten und ultraroten Strahlen absorbierendes Medium setzt. Er bestimmte auch die elektromotorische Kraft des Aktinometers in absolutem Maße vermittelst des Lippmannschen Elektrometers. Es ergab sich z. B., daß das direkte Licht der November-Mittagsonne, durch einen Spalt

[redacted]

von 30 mm auf ein Aktinometer mit jodierten Silberplatten fallend, eine elektromotorische Kraft von $^1/_{18}$ Daniell erzeugt. Eine Petroleumlampe auf 20 cm Entfernung erzeugt nur 0,004 Daniell.

Auch Dewar untersuchte die Wirkung des Lichtes auf die Entstehung photoelektrischer Ströme unter Benutzung verschiedener Lösungen in Becquerels Apparat; er fand unter anderem, daß Ferrocyankalium, Urantartrat, eine Mischung von seleniger und schwefeliger Säure in Gegenwart von Salzsäure besonders wirken.[1])

Auch Minchin befolgte (1880) einen ähnlichen Vorgang wie Becquerel.

Theorie des Becquerelschen Aktinometers. Das Jodsilber, mit welchem die Platte des Becquerelschen Apparates überzogen ist, wird unter dem Einfluß des Lichtes weniger beständig; es spaltet sich, indem Silberionen ihre Ladung verlieren und als metallisches Silber sich an der belichteten Elektrode anlegen, während Jodionen in die Lösung treten, und an der anderen Elektrode eine entsprechende Anzahl von negativen Ionen verschwindet (wenn dort Jodionen vorhanden sind, welche Jodsilber bilden) oder von positiven Ionen entsteht (wenn die verdünnte Schwefelsäure keine Jodionen enthält, wodurch Silber als Ion in Lösung treten muß). Dementsprechend wirkt, wie schon Becquerel betont hat, bei den Silberhaloid-Photometern die belichtete Elektrode als Kathode, die unbelichtete als Anode.[2]) [Vergl. S. 433.]

Trägt man Bromsilber auf eine in Bromkaliumlösung tauchende Platinplatte auf, so reagiert eine solche Platinplatte schon bei der geringsten Spur Brom, die man auf ihre Oberfläche bringt, durch ein Ansteigen des Potentials (der elektrischen Spannung). Man brauchte nur die geringe Strommenge von $1,5 \times 10^{-8}$ Coulomb per Quadratzentimeter durch die Platinplatte in die Lösung zu schicken, wodurch $1,24 \times 10^{-8}$ mg Brom per Quadratzentimeter auf der Elektrode niedergeschlagen werden, um eine Potentialerhöhung von 0,0005 Volt zu erzielen. Diese Veränderung des Potentials läßt sich beispielsweise mit einem empfindlichen Galvanometer ganz wohl nachweisen. Derselbe elektrische Effekt wird hervorgebracht, wenn man die Spur Brom auf irgend eine andere Weise auf die Elektrode gelangen ließe, beispielsweise, wenn man die Bromsilberschicht geeignet belichten würde, so daß ein entsprechender Bromaustritt an der Berührungsstelle von Platin und Bromsilber erfolgt.

Ähnliche Resultate werden erzielt, wenn man Platinelektroden mit Chlor- oder Jodsilber überzieht und unter Chlor- oder Jodkalium belichtet (Luggin).

Luggin schlug zuerst diese photoelektrischen Erscheinungen zur Lösung photographischer Probleme vor.[3]) Er schreibt: Zunächst können wir in einfacher Weise bestimmen, wieviel Brom von der belichteten Bromsilberschicht unserer lichtempfindlichen Elektrode an das darunter liegende Elektrodenmetall gelangt. Wir wollen dazu eine Anordnung treffen, durch welche das aus der lichtempfindlichen Schicht austretende Brom, sowie es an die Metalloberfläche gelangt ist, stets durch einen Strom auch wieder von dieser Oberfläche fortgeführt wird. Den Strom, der das Brom weiterführt, wollen wir messen und uns so die Möglichkeit verschaffen, die fortgeführte Brommenge zu berechnen.

---

1) Naturforscher. 1878. Bd. II, S. 454; Proc. of Royal Soc. Bd. 27, S. 187.

2) Ostwald, Allgem. Chemie. 1903. II. Bd., I. Teil, S. 1042.

3) Eders Jahrb. f. Phot. 1898. S. 166; Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 14, S. 386 und Bd. 23, S. 578.

Unsere Absicht ist auf folgende Weise erreichbar: Wir stellen der lichtempfindlichen Elektrode L in einem geeigneten Elektrolyten eine unveränderliche Elektrode Ag gegenüber (Fig. 49) (ein mit Bromsilber bedecktes Silberblech, das vor Lichtwirkung geschützt wird) und verbinden die beiden Elektroden miteinander, indem wir ein genügend empfindliches Galvanometer G von kleinem Widerstande und eine elektromotorische Kraft E zwischen die beiden Elektroden einschalten. Diese elektromotorische Kraft ist so zu wählen, daß sie der Potentialdifferenz zwischen der noch unbelichteten Elektrode L und der Silberelektrode genau das Gleichgewicht hält, daß also das Galvanometer vollkommen in Ruhe bleibt, solange keine Belichtung stattfindet.

Indem wir die beiden Elektroden L und Ag in der angegebenen Weise verbinden, verhindern wir, daß sich jemals Brom unter dem Einflusse des Lichtes an der Elektrode anhäufe, denn wie der Bromgehalt an der Elektrode steigt, muß auch ihr Potential steigen, das Gleichgewicht im Stromkreise wird gestört, und es entsteht ein Strom, der das Brom von der Platinelektrode fort nach Ag führt; die Stärke des Stromes ist ein Maß für die in der Zeiteinheit übergeführte Brommenge.

Wir können nun aber auch den Bromdruck (den osmotischen Druck des gelösten Broms) angeben, der an der Elektrodenoberfläche während des Belichtungsversuches herrscht. Eine einfache Potentialbestimmung, bei der wir das Potential der Platinelektrode L mittels eines Elektrometers in bezug auf das Potential einer konstanten Vergleichselektrode ermitteln, charakterisiert diesen Druck. Nach der modernen Theorie der galvanischen Erscheinungen, die fort und fort neue experimentelle Bestätigungen erfährt, entspricht nämlich jedem Potential einer Elektrode, die in eine Bromsalzlösung taucht, ein ganz bestimmter Druck des an der Elektrodenoberfläche befindlichen Broms. Die Theorie erlaubt nach einer vielfach kontrollierten Formel, diesen Druck aus dem Elektrodenpotential von L zu berechnen, wenn noch eine zweite Potentialbestimmung vorliegt, bei der die Elektrode in eine Bromlösung von bekannter Konzentration tauchte.

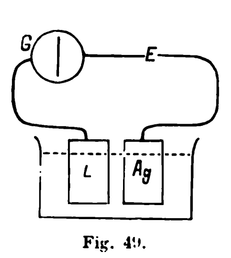


Fig. 49.

Es ergeben sich folgende Gesetzmäßigkeiten:

a) Wird das Potential der Elektrode konstant gehalten und die Lichtstärke variiert, so wachsen die Photoströme proportional mit der Lichtstärke, mit anderen Worten, die Menge von freiem Halogen, welche die lichtempfindliche Schicht an die Elektrode abgibt, ist der Lichtstärke proportional.

b) Hält man die Lichtstärke konstant und läßt das Potential der Elektrode von niederen Werten zu höheren Werten ansteigen, so nehmen die Photoströme linear ab.

Das niedrigste Potential, das eine mit Silberhalogenen belegte Platinelektrode haben kann, ist jenes Potential, bei dem die Silberschicht bereits ohne Zutun des Lichtes lediglich durch den polarisierenden Strom I reduziert wird. Es ist dies jenes Potential, das eine Silberelektrode aufweisen würde, wenn sie, von äußeren polarisierenden Kräften unbeeinflußt, in eine Bromkaliumlösung bezw. in eine Chlor- oder Jodkaliumlösung tauchen würde. Nach dem eben mitgeteilten Gesetze werden die Photoströme um so kleiner, je höher die Potentiale der lichtempfindlichen Elektrode über dem kleinsten möglichen Werte liegen; schließlich muß man sonach zu Potentialen v kommen, die ich (Luggin) als Gleichgewichtspotentiale be-

[redacted]

zeichne, bei denen überhaupt kein Photostrom mehr auftritt, bei denen also die belichtete Schicht kein Brom mehr an die Platinelektrode abgibt.

Diese Potentiale liegen für eine Chlorsilberschicht unter Chlorkalium (0,1 n) etwa bei + 0,27 Volt, für Bromsilber unter Bromkalium etwa bei + 0,28 Volt und für Jodsilber unter Jodkalium etwa bei — 0,03 Volt.

Die Potentiale sind auf eine mit Kalomel überschichtete Quecksilberelektrode unter KCl 0,1 n bezogen und gelten für Lichtstärken von rund 400 Meterkerzen.

Wie schon zuvor hervorgehoben wurde, läßt das Potential einer Platinelektrode, die in Bromkalium taucht, stets einen bestimmten Schluß über die Konzentration und den osmotischen Druck des an der Oberfläche befindlichen freien Broms zu — vorausgesetzt, daß man auch das Potential der Elektrode in einer Bromlösung von bekannter Konzentration ermittelt hat. Bancroft,[1]) der normale Lösungen von Chlorkalium, Bromkalium und Jodkalium mit Chlor, bezw. mit Brom und mit Jod versetzt hat, hat an Platinelektroden, die in diese Lösungen tauchten, die Potentiale + 1,106, + 0,865, + 0,328 Volt — wieder in bezug auf eine Kalomelelektrode — wahrgenommen. Unter der Voraussetzung, die Lösungen seien auch in bezug auf Cl_2, Br_2 und J_2 normal gewesen, folgt aus diesen Daten, daß beim Gleichgewichtspotential an der Chlorsilberelektrode ein Chlordruck von 10^{-29}, an der Bromsilberelektrode ein Bromdruck von 10^{-21} und an der Jodsilberelektrode ein Joddruck von 10^{-12} Atmosphären herrschte.[2]) Diese Drucke halten den Dissoziationsdrucken der betreffenden Silberhalogene das Gleichgewicht, so daß dieselben kein Halogen an die Elektrode abzugeben vermögen. Wie man sieht, handelte es sich in diesen Fällen um so außerordentlich kleine Dissoziationsdrucke, daß eine Bestimmung mit Hilfe von Manometern ausgeschlossen erscheint.

Es mag auf den ersten Blick befremdlich erscheinen, daß der Dissoziationsdruck des belichteten Jodsilbers am größten und der des Chlorsilbers am kleinsten gefunden wurde, da wir doch gewohnt sind, am Chlorsilber die rascheste und am Jodsilber die langsamste Zersetzung wahrzunehmen. Indes ist für den Zerfall der Salze keineswegs der Dissoziationsdruck allein maßgebend, wir sind nicht in der Lage, ein absolutes Vakuum herzustellen und darin die Silberhalogene zu exponieren. Wenn wir photographische Bilder erzeugen, bringen wir das Silbersalz mit Körpern zusammen, die das frei werdende Halogen in irgend einer Weise aufzunehmen imstande sind, das Chlor wird nun aber beispielsweise von organischen Körpern gemeiniglich ungleich leichter aufgenommen als das Brom und vor allem als das Jod. Aus Bancrofts eben zitierten Messungen muß man schließen, daß eine Jodlösung 10^{29} mal konzentrierter sein müsse als eine Chlorlösung, ihr gleiche oxydierende Kraft innewohnen solle wie dieser. Wir haben auf die Gleichgewichtspotentiale zu sehen, wenn wir wissen wollen, welches Halogen leichter zersetzt wird als das andere, und da ergibt sich, daß Chlor- und Bromsilber imstande sind, an eine Platinelektrode noch Halogen abzugeben, wenn ihr Potential um den sehr bedeutenden Betrag von rund 0,3 Volt höher ist als das einer Platinelektrode vom Gleichgewichtspotential des Jodsilbers.

Mit wachsender Lichtstärke nehmen die Gleichgewichtspotentiale langsam zu, die Dissoziationsdrucke steigen also mit der Lichtstärke. Dies schließt aus, daß das

---

1) Bancroft (Zeitschr. f. physik. Chemie. 1892. Bd. 10, S. 387).

2) Über die betreffende Formel s. u. a. Ostwald, Lehrb. II. Teil, S. 895, oder Le Blanc, Lehrb. S. 133.

Gesetz von der Proportionalität der Lichtstärke mit der Intensität der Photoströme strenge Gültigkeit haben könne.

Wenn man die Photoströme einer Elektrode untersucht, die nahe bis an das Gleichgewicht-potential polarisiert ist, so zeigen sich gar merkwürdige Störungen. Der Photostrom, welcher von der lichtempfindlichen Elektrode Brom fortführt, wird mit der Zeit schwächer und schwächer, schließlich kann er das Vorzeichen wechseln: dann führt der Strom Brom an die Elektrode hin — ein Zeichen, daß die lichtempfindliche Schicht jetzt Brom oder Sauerstoff aufnimmt. Selbst nach dem Abdunkeln pflegen Ströme der letzteren Art noch, allmählich abnehmend, fortzudauern. Eine genauere Untersuchung des Stromverlaufes zeigt, daß an hochpolarisierten Elektroden zwei verschiedenartige chemische Prozesse sich gleichzeitig abspielen: Erstens ein Reduktionsvorgang, der einen Austritt von Brom aus der lichtempfindlichen Schicht zur Folge hat; derselbe setzt schon im ersten Augenblicke der Belichtung mit voller Intensität ein und kommt beim Abdunkeln sofort zum Stillstande, und zweitens ein Oxydationsvorgang, der in der ersten Zeit der Belichtung an Lebhaftigkeit stetig zunimmt und nur allmählich stationär wird, und der selbst dann nicht sofort aufhört, wenn die Elektrode wieder ins Dunkle gebracht wird. Luggin bezeichnet Ströme, die einen Oxydationsprozeß in der lichtempfindlichen Schicht anzeigen, als Solarisationsströme, die entgegen gerichteten aber, die von einer Halogenabgabe seitens der Schicht herrühren, als normale Photoströme. Wenn man das Gleichgewichtspotential überschreitet, können sich schon im ersten Augenblick der Belichtung Solarisationsströme einstellen, die wieder den vorbeschriebenen charakteristischen Verlauf der Solarisationsströme zeigen.

Einen ähnlichen Weg schlug R. Luther[1]) ein, als er in geistvoller Weise die Änderung der freien Energie bei der photochemischen Schwärzung der Silbersubhaloide (Chlor- und Bromsilber) untersuchte (vergl. S. 213 und 224).

Egoroff in Petersburg fand die photoelektromotorische Kraft zwischen jodierten Silberplatten $^1/_{10}$ Volt. James Moser[2]) gelang es 1887, die photoelektrischen Ströme erheblich zu verstärken dadurch, daß er die chlorierten, bromierten oder jodierten Silberplatten optisch sensibilisierte, indem sie in Farbenstofflösungen gebadet wurden. Er erhielt eine Verstärkung der elektrischen Wirkung, ganz parallel der von Eder eingehend dargestellten Ausdehnung der optischen Sensibilisierung der Silbersalze. Es konnten im Sonnenlichte Kräfte bis zu einem halben Volt beobachtet werden.

Abney[3]) machte dieselbe Beobachtung; als er eine chlorierte Silberplatte im Becquerelschen Aktinometer mit Eosin färbte, entstand hinter gelbem Glase ein viel stärkerer photoelektrischer Strom, als bei ungefärbten Platten; dies beweist, daß die optische Sensibilisierung durch Farbstoff auch bei den photoelektrischen Erscheinungen ebenso zur Geltung kommt, als beim photographischen Prozeß.

Charles Soret schreibt über die radiophone Sensibilität des Chlorsilbers.[4])

1) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1899. Bd. 30, S. 652.

2) Phot. Korresp. 1887. S. 434; Eders Jahrb. f. Phot. 1888. S. 296.

3) Eders Jahrb. f. Phot. 1889. S. 147.

4) Arch. Sc. phys. nat. Genève. 1902. (4) Bd. 14, S. 560 bis 563, Bd. 15, S. 2; Chem. Centralbl. 1903. S. 3.

[redacted]

Elektrochemische Entwicklung eines photographischen Bildes. Edwin Banks überzog eine blankpolierte und dünn versilberte Kupferplatte mit Bromsilbergelatine oder -Kollodium, trocknete und exponierte in der Kamera. Legt man die belichtete Platte in reines Wasser und dazu eine Zinkplatte in innigen Kontakt mit der Kupferplatte, so entwickelt sich ein dünnes Negativ (?). Wenn man etwas Ammoniak ein anderes Alkali zusetzt, so schreitet der Prozeß der Bilderzeugung energischer vor und führt schließlich auch zur Reduktion des unbelichteten Bromsilbers. Es soll hier eine Reduktion des Bromsilbers durch den auf galvanischem Wege ausgeschiedenen Wasserstoff unter Mitwirkung des elektrischen Stromes eine Rolle spielen.[1])

Anodisch polarisierte Goldelektroden zeigen deutliche Lichtempfindlichkeit (E. Bose und Kochan),[2]) was Kochan später genauer studierte.[3])

Nicht nur mittels lichtempfindlicher Silberelektroden, sondern auch auf andere, sehr verschiedenartige Weise können elektrische Ströme in sogenannten „photogalvanischen Ketten" oder „Elementen" erzeugt werden. Photogalvanische Ketten entstehen, wenn von zwei in eine Flüssigkeit getauchten Metallplatten usw. die eine Platte dem Lichte ausgesetzt wird, während die andere im Dunkeln belassen wird; wenn hierbei die chemischen Potentiale an den beiden Elektroden im Lichte und im Dunkeln verschieden sind, so entsteht eine galvanische Kette. Nach Wildermann gibt es unter dem Einfluß der Lichtwirkung ein Gebiet von galvanischen Ketten, das ebenso ausgedehnt und vielseitig ist, wie das der gewöhnlichen galvanischen Ketten; so haben wir hier konstante und inkonstante, reversible und irreversible Elemente und es treten charakteristische Induktions- und Deduktionserscheinungen (s. S. 51) auf. Die photogalvanischen Elemente (Ketten) sind abhängig von der Kapazität für Lichtabsorption, vom Einfluß vorheriger Belichtung, von physikalischer Veränderung im Dunkeln, von der Intensität und Farbe des Lichtes usw.; das alles bewirkt, daß die Lösungstension einer Lichtelektrode verschieden von derjenigen einer gewöhnlichen Kette ist.[4])

Bei den photoelektrischen Strömen wird der belichtete Pol bald zur Anode (S. 434), bald zur Kathode (S. 429), was von der Substanz der bestrahlten Platten, aber auch von den in der Flüssigkeit gelösten Salzen usw. abhängig ist; auch die Wirkung der einzelnen Lichtstrahlen verschiedener Wellenlänge äußert sich in verschiedenem Grade.

---

1) Rev. of Reviews. Bd. 47, S. 345; Die Photographie. 1896. S. 18.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1901. Bd. 38, S. 28.

3) Zeitschr. f. Elektrochemie. Bd. 9, S. 33; Eders Jahrb. f. Phot. 1903. S. 426.

4) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1905. Bd. 52, S. 208. Daselbst gibt Wildermann eine Ableitung der Gesetze, welche für die durch Lichtwirkung erzeugten Elemente gelten.

Tommasi[1]) untersuchte die Wirkung des Lichtes auf die Schnelligkeit der Formation der Akkumulatoren. An einer Reihe von Versuchen wurde festgestellt, daß die negativen Polelektroden eines Akkumulators unter sonst gleichen Bedingungen sich schneller im Lichte als in der Dunkelheit formieren, daß dagegen die positiven Polelektroden sich unter sonst ganz gleichen Verhältnissen im Dunkeln schneller als im Lichte formieren. Die Kapazität der im Dunkeln formierten Akkumulatoren ist praktisch dieselbe wie diejenige der am Licht formierten.

Beim ungleichen Belichten oxydierter Kupferplatten entstehen photoelektrische Ströme und zwar wird hier der belichtete Pol zur Anode, und zwar steigt die elektromotorische Kraft im Sonnenspektrum von Rot bis Violett und fällt dann wieder innerhalb des ultravioletten Spektrums (Gouy und Rigollot).[2])

Taucht man oxydiertes Kupfer in die Lösung eines Chlorides, Bromides oder Jodides, so zeigt sich die elektromotorische Kraft sehr empfindlich gegen Lichtstrahlen. Taucht man z. B. zwei Kupferbleche, von denen das eine oxydiert ist, das andere blank, in gesättigte Kochsalzlösung, so hat dieses Element im Dunkeln eine elektromotorische Kraft von einigen Hunderteln Volt, wobei das oxydierte Blech den Positivpol bildet; im Lichte wächst die elektromotorische Kraft, indem das oxydierte Blech stärker positiv wird. Das blanke Blech ist fast ganz unempfindlich gegen Licht. Man kann auch zwei oxydierte Bleche benutzen, wovon man das eine belichtet. Die Wirkung des Lichtes zeigt sich sofort mit der Belichtung und verschwindet mit dem Aufhören derselben. Der Apparat scheint für alle farbigen Lichtstrahlen empfindlich zu sein. Die Bromide verhalten sich ähnlich, wogegen Jodide die Empfindlichkeit etwas vermindern. Zur Herstellung der oxydierten Bleche erhitzt man Kupferblech über einem Bunsen-Brenner, bis das anfängliche Irisieren einer gleichmäßigen Farbe Platz macht. Das Element erhält sich am Tageslichte mehrere Stunden ohne wesentliche Veränderung (Gouy und Rigollot).

Über photoelektrische Ströme stellte M. Allogretti[3]) in Pisa Versuche an, wobei er als Elektrolytflüssigkeit 5prozentige Jodnatriumlösung benutzte und die verschiedenen Elektroden eintauchte. Schwefelkupfer wird beim Belenchten negativ, Jodkupfer und Jodsilber werden positiv. Die elektromotorische Kraft, welche durch Lichtwirkung auf oberflächlich veränderte (geschwefelte, jodierte) metallische Elektrolyte entsteht, bleibt anfänglich konstant, nimmt dann aber ab und erlischt; die hervorgerufene elektromotorische Kraft ist anfangs umgekehrt proportional dem Quadrate der Entfernung der Lichtquelle. Schwefelsilberplatten zeigen abweichendes Verhalten.

G. C. Schmidt studierte photoelektrische Ströme. und fand, daß Licht reine Metalloberflächen nicht elektromotorisch ändern kann. Kupferoxydelektroden mit

1) Physik.-chem. Zentralbl. 1904. Bd. I, Nr. 13.

2) Compt. rend. Bd. 106, S. 1170; Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. Bd. 12, S. 681.

3) Physik. Zeitschr. 1901. S. 317.

[redacted]

hohem Potential in Ätzkali- oder Natronlauge werden dagegen bei Belichten im roten Lichte positiv, im violetten negativ, Kupferoxyd mit niedrigem Potential wird im Lichte stets negativ.[1])

Taucht man zwei Zinkplatten in Wasser, das etwas Calciumkarbonat enthält, und läßt Drummondsches Licht auf eine derselben fallen, so entsteht ein elektrischer Strom (Minchin).[2])

Ein mit einem empfindlichen Galvanometer verbundenes Kupferzinkpaar, welches in eine Lösung von Urannitrat und Oxalsäure gestellt wird, gibt nach Niepce (1859) einen bei weitem stärkeren Strom unter dem Einflusse des Lichtes, als im Dunkeln. — Nach Pellat[3]) vermindert sich in einem länger gebrauchten Daniellschen galvanischen Element die elektromotorische Kraft durch Belichtung. Denselben Gegenstand studierte Hankel.[4])

H. Rigollot untersuchte auch die photoelektrischen Ströme bei Schwefelsilber, Schwefelzinn, Kupferverbindungen mit verschiedenen Anilinfarben gefärbt, Kupferoxyd, Schwefelkupfer, Zinnoxyd, Jodkupfer, Fluorkupfer,[5]) und zwar auch bezüglich der Wirkung des Spektrums. Das Schwefelsilber erwies sich als besonders lichtempfindlich für Infrarot, Schwefelzinn für Rot, Kupferoxyd und Schwefelkupfer für Blau, Fluorkupfer für Ultraviolett.

Wird eine Cüvette mit gelöstem Kupfervitriol und Seesalz gefüllt und ein poröses, mit Quecksilber gefülltes Gefäß hineingestellt, dann in das letztere ein Platinblech, in das erstere ein Blatt Schwefelsilber getan, so entsteht im Finstern ein schwacher Strom, der durch Licht sofort verstärkt wird.[6])

Piljtschikoff will gefunden haben, daß eine im galvanischen Kupferbade befindliche Kupferplatte an den belichteten Stellen sich schneller mit Kupfer überzieht und gibt an, sogar mit einem Kamerabilde einen dem Lichtbilde entsprechenden Niederschlag erhalten zu haben.[7])

Wirkung des Lichtes auf das Kapillarelektrometer. J. Moser beobachtete mehrfach, daß der Quecksilbermeniskus in der Kapillare des Elektrometers sich verschiebt, wenn ein Strahl Sonnenlicht darauf fällt. Es ist vielleicht notwendig hier zu erwähnen, daß bei diesem Apparat drei Flüssigkeitsschichten,

Quecksilber,
Schwefelsäure, verdünnt,
Quecksilber,

übereinander stehen. Das obere Quecksilber und die obere Portion der Schwefelsäure, also auch die obere Grenzfläche zwischen beiden, befinden sich in der Kapillarröhre. Der untere Teil derselben Schwefelsäure und das untere Quecksilber in einem weiteren Gefäße.

Das obere Quecksilber in der Kapillare zieht sich bei der Bestrahlung mit (Sonnen-) Licht in die Röhre zurück, der Meniskus steigt, gleichsam als würde er mit dem Zinkpol einer Batterie verbunden oder mit anderen Worten einer Wasser-

1) Wiedem. Annal. d. Physik. 1899. Bd. 67, S. 563; Zeitschr. f. physik. Chemie. 1899. Bd. 30, S. 149.
2) Chemical News. 1880. Bd. 42, S. 269; Beibl. 1881. S. 139.
3) Compt. rend. Bd. 89, S. 229; Beibl. 1879. S. 5.
4) Wiedem. Annal. d. Physik. 1875. Bd. I, S. 425.
5) Journ. de physique. 1897. (3) Bd. 6, S. 520.
6) Laur (Compt. rend. 1881. Bd. 93, S. 851; Phot. Korr. 1882. S. 47).
7) Phot. Archiv. 1896. S. 382.

stoffpolarisation ausgesetzt. Daß eine elektrische und nicht etwa eine thermische Wirkung vorliegt, ist leicht zu beweisen. Verband Moser nämlich das obere und untere Quecksilber durch metallische Leitung, so fand, wie erwartet, die elektrische Differenz nicht mehr statt, der Meniskus blieb auch bei der Belichtung in der Ruhelage.[1])

Lichtelektrische Erscheinungen, welche sich auf die Emission negativer Elektronen von belichteten Oberflächen zurückführen lassen.

Das Licht hat im allgemeinen die Eigenschaft, an elektrisch negativ geladenen Metallen Entladungen hervorzurufen, und zwar teilen sich die zahlreichen und komplizierten hierher gehörigen Erscheinungen in vier Hauptgruppen, wobei wir der Einteilung von Schweidler[2]) folgen.

I. Beeinflussung selbständiger elektrischer Entladungen. Wenn eine Funkenstrecke so eingestellt wird, daß der Funke eben nicht mehr überzuspringen vermag, so wird dies sofort eintreten, wenn die Kathode belichtet wird, nicht aber, wenn die Anode oder die zwischen den Elektroden befindliche Luft einem Lichtstrahle ausgesetzt wird (Hertz-Effekt).

Die Beeinflussung der elektrischen Entladungen durch Licht entdeckte H. Hertz[3]) 1887; er fand, daß durch Belichtung einer Funkenstrecke die Funkenentladung im allgemeinen befördert wird.[4]) Wesentlich ist die Belichtung der Kathode der Funkenstrecke, dagegen ist die Belichtung der Anode oder der Luftstrecke ohne Ein-

---

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1889. S. 149.

2) Jahrb. f. Radioaktivität und Elektronik. 1904/05. I (Schweidlers Referat über die lichtelektrischen Erscheinungen). — Vergl. auch Waterstadt, Über ultraviolette Strahlung. Inaugural-Dissertation. Rostock 1904.

3) Wiedem. Annal. d. Physik. 1887. Bd. 31, S. 983.

4) Wenn auch Hertz als Entdecker dieses Phänomens angesehen wird, so scheint er doch einen Vorläufer gehabt zu haben: Einer im Jahre 1869 durch Govi der Turiner Akademie mitgeteilten Beobachtung von Manuelli zufolge wird die Schlagweite der Funken des Ruhmkorffschen Induktionsapparates durch Belichtung mit diffusem Sonnenlichte vergrößert, also die elektrische Leitfähigkeit erhöht. A. Carbasso hat diese Beobachtung mit der Abänderung wiederholt, daß er das Sonnenlicht mittels eines Hohlspiegels nach Belieben auf eine der beiden Kugeln des Funkenintervalls konzentrieren konnte; er findet die Wirkung in der Tat, und zwar bei beiden Polen, vorhanden, ungleich stärker jedoch, wenn der negative Pol bestrahlt wird; die Wirkung durchsetzt Quarz, kristallisierten Gips, Glimmer und Glas, wird aber von Wasser und noch mehr von Alaunlösung aufgehalten; sie ist also der Erwärmung der Elektroden zuzuschreiben. Hertz hatte dieselbe ebenfalls, aber nur in geringem Maße, erhalten — vielleicht deshalb, weil er zur Konzentrierung der Sonnenstrahlen eine Linse anstatt eines Hohlspiegels benutzte (Beibl. z. d. Annal. d. Physik. 1902. S. 422).

[redacted]

fluß (E. Wiedemann und Ebert);[1]) auch wird der Widerstand einer Geißlerröhre gegen leuchtende Entladungen vermindert (Elster und Geitel);[2]) unter gewissen Bedingungen kann aber eine Funken- oder Büschelentladung infolge der Belichtung gehemmt werden, wobei an ihrer Stelle eine Glimmentladung auftritt.[3])

Diese Entladungserscheinungen werden insbesondere bewirkt durch ultraviolettes Licht; sind Platten für ultraviolettes Licht gut durchlässig (wie Quarz, Gips, Kalkspat, Wasser), so behält das Licht die entladende Wirkung; Glimmer, Glas und alle ultraviolettabsorbierenden Schichten hemmen sie (Hertz a. a. O.). Eine Abhängigkeit des Effektes von der Lage der Polarisationsebene bei Anwendung von linear polarisiertem Lichte konnte nicht bemerkt werden (Hertz; Wanka).[4])

Weitere Angaben s. das Referat Schweidlers (Jahrb. d. Radioaktivität und Elektronik).

II. Die lichtelektrische Zerstreuung oder der „Hallwachs-Effekt". Gewisse Körper, wie die Metalle Zink, Aluminium, Magnesium und viele andere Stoffe, zeigen die Eigenschaft, eine negative Ladung bei Belichtung zu verlieren, während sie eine positive behalten.

Diese zweite Hauptform der lichtelektrischen Erscheinungen wurde im Jahre 1888 von W. Hallwachs[5]) entdeckt. Die negative Elektrizität wird beim Beleuchten zunächst an die umgebende Luft abgegeben, die dadurch unipolar leitend wird, d. h. befähigt, einem von ihr umgebenen Konduktor eine positive Ladung zu entziehen, beziehungsweise eine negative zu erteilen.

Wie die Wirkung bei der Funkenentladung ist auch die lichtelektrische Zerstreuung eine Oberflächenerscheinung, geknüpft an die Belichtung der Oberfläche einer festen oder flüssigen Kathode; die Belichtung des Gases allein hat im allgemeinen keinen Effekt (E. Simon).[6]) Es ist auch hierbei hauptsächlich das ultraviolette Licht wirksam (Hallwachs u. a.), jedoch gibt es auch Metalle (Zink, Aluminium, Magnesium, Kalium, Natrium, Amalgam) und Mineralien (besonders Flußspat), welche im sichtbaren Spektrum lichtelektrische Zerstreuung geben; Rubidium ist sogar für Dunkelrot empfindlich. Besonders die Alkalimetalle sind sehr empfindlich (Elster und Geitel).[7])

Quantitativ ist der lichtelektrische Strom proportional der belichteten Fläche und Beleuchtungsstärke; ferner in komplizierter Art abhängig von der Intensität und Form des elektrischen Feldes; von der chemischen Natur und Oberflächenbeschaffenheit usw. (vergl. Schweidlers Referat a. a. O.).

Die Größe der Einwirkung variiert auch mit dem Drucke des Gases; die Zerstreuung der negativen Elektrizität von einer Metallfläche erfolgt im luftverdünnten Raume weit rascher als in Luft von Atmosphärendruck; bei zirka 300 bis 400 mm

---

1) Wiedem. Annal. d. Physik. 1888. Bd. 33, S. 241.

2) Ibid. 1892. Bd. 46, S. 281.

3) Elster und Geitel (Wiedem. Annal. d. Physik. 1890. Bd. 39, S. 332; Bd. 57, S. 403) Klemenčic (ibid. Bd. 59, S. 63) u. a.

4) Beibl. z. d. Annal. d. Physik. Bd. 17, S. 1103.

5) Wiedem. Annal. d. Physik. 1888. Bd. 33, S. 310.

6) Ibid. 1895. Bd. 104, S. 565.

7) Ibid. 1896. Bd. 59, S. 487; 1897. Bd. 62, S. 599; Physik. Zeitschr. Bd. 4, Seite 113.

Druck ist sie am größten (Hertz a. a. O.), verschwindet aber gänzlich bei sehr kleinem Drucke (Wiedemann und Ebert).[1]

Bei dem photoelektrischen Apparat von Elster und Geitel[2]) wird das in einer mit sehr verdünntem Wasserstoff (ca. $^1/_8$ mm Druck) gefüllten Glaskugel befindliche Alkalimetall mit dem negativen Pole einer trockenen elektrischen Säule leitend verbunden. Der einige Quadratzentimeter großen Akalimetallfläche steht in etwa 1 bis 2 cm Entfernung in demselben Raume eine mit dem positiven Pole der Säule verbundene, geradlinige Platin- oder Aluminiumelektrode gegenüber. Ein Elektrometer (z. B. Aluminiumblatt-Elektroskop) mißt den Spannungsverlust am negativen Pol der Säule, der bei Belichtung der lichtempfindlichen Fläche eintritt.

Bei Benutzung derartiger Apparate zeigte sich die Intensität des die Zelle bei konstanter Belichtung und gleicher Potentialdifferenz der Elektroden durchsetzenden lichtelektrischen Stromes um so größer, je näher das der Untersuchung unterworfene Metall dem positiven Ende der Voltaischen Spannungsreihe stand. Zellen mit reinen Alkalimetallkathoden reagieren auf sehr geringe Lichtreize. Dabei ist das Rubidium dem Kalium und Natrium an Empfindlichkeit weit überlegen. Eine in 8 oder 9 m Entfernung vom Apparat aufgestellte Kerze läßt, wenn ihr Licht die Rubidiumzelle trifft, die Blättchen des Elektroskopes beträchtlich zusammenfallen.

Ferner ergab sich, daß man das bestrahlende Licht im allgemeinen auch um so langwelliger wählen darf, je elektropositiver das Metall ist. So liegt für Kalium das Maximum der Wirkung im Blau, das Minimum im Gelb und Rot; Rubidium wird dagegen durch Gelb stärker entladen als durch Blau, und selbst die Einwirkung tiefroten Lichtes, wie man es durch Einschaltung einer durch Kupfer gefärbten Glasplatte vor die Kerzenflamme erhält, ist deutlich meßbar.

Ferner zeigte sich bei Verwendung von Kalium-, Natrium- und Rubidiumzellen, daß die Stärke des durch die Belichtung eingeleiteten galvanischen Stromes der Intensität des bestrahlenden Lichtes innerhalb gewisser Grenzen genau proportional ist; daher kann eine lichtelektrische Zelle in Verbindung mit einer vielpaarigen galvanischen Batterie und einem ausreichend empfindlichen Galvanometer als ein Photometer Verwendung finden.

Es ist ferner nach Elster und Geitel nicht unwahrscheinlich, daß bei den hier skizzierten Erscheinungen das Licht eine unmittelbare elektrische Wirkung ausübt, d. h. daß dabei die Lichtstrahlen unter der Maxwell-Hertzschen Anschauungsweise als Strahlen elektrischer Kraft aufzufassen sind. Von diesem Standpunkte aus ist die Tatsache nicht ohne Bedeutung, daß die Intensität des lichtelektrischen Stromes sich bei Anwendung polarisierten Lichtes von der Orientierung der Polarisationsebene zur Einfallsebene abhängig erweist (Elster und Geitel).

Henri Dufour untersuchte den Hallwachs-Effekt verschiedener ultravioletter und infraroter Lichtquellen, welchen mitunter gewissermaßen eine Gegensätzlichkeit zukommt.[3])

Bei Chlor-, Brom- und Jodsilber macht sich eine starke photoelektrische Zerstreuung geltend (Schmidt);[4]) Knoblauch macht darauf aufmerksam, daß H. Scholl[5]) die Mitwirkung des Sauer-

1) Wiedem. Annal. d. Physik. Bd. 33, S. 241; Bd. 35, S. 209.
2) Eders Jahrb. f. Phot. 1895. S. 225.
3) Physik. Zeitschr. 1905. S. 872.
4) Wiedem. Annal. d. Physik. 1898. Bd. 64, S. 718.
5) Ibid. 1899. Bd. 68, S. 149.

stoffs der Luft bei der photochemischen Veränderung des Jodsilbers als erwiesen annimmt, und bringt dies mit seiner Theorie der Zerstreuung elektrostatischer Ladungen durch Belichtung in Zusammenhang.[1])

Viele Substanzen laden sich unter dem Einfluß des Lichtes negativ, z. B. der Flußspat und das Selen.

Selen im Dunkeln ist elektropositiv gegen Platin, bei Bestrahlung dagegen elektronegativ (Sabine),[2]) was Ch. Ries[3]) näher untersuchte.

Auch Bergkristall wird unter dem Einfluß des Lichtes an allen Kanten elektrisch; die 6 Pole sind abwechselnd + und — elektrisch.[4])

Die Mitten der Würfelflächen der Flußspatkristalle werden durch die Belichtung negativ elektrisch; die Intensität der negativen Spannung nimmt nach den Rändern und besonders nach den Ecken hin ab. Bei größeren Kristallen zeigen jedoch die Ecken und zum Teil auch die seitlichen Ränder der Flächen die entgegengesetzte, also positive elektrische Polarität (Hankel 1877 und 1880). Besonders wirksam ist hierbei das violette Ende des Spektrums.[5]) Der photoelektrisch teils positiv, teils negativ elektrisch geladene Flußspat zerstreut an allen Stellen nur die negative Elektrizität (G. A. Schmidt).[6])

Wird ein mit Kienruß geschwärzter Metallzylinder negativ elektrisiert und mit einem Elektrometer verbunden, so wird sein Elektrizitätsverlust verändert, wenn man die Außenfläche mit ultravioletten Strahlen beleuchtet.[7])

Über die Zerstreuung elektrostatischer Ladungen durch Belichtung stellte insbesondere O. Knoblauch eingehende Versuche an.[8]) Er fand, daß unter den Substanzen von lichtelektrischen Zerstreuungsvermögen sich wohl eine Reihe lichtempfindlicher Körper befindet, jedoch gehen dieses Zerstreuungsvermögen und die Lichtempfindlichkeit nicht völlig miteinander parallel. Ein deutliches lichtelektrisches Zerstreuungsvermögen zeigen z. B. Bleisulfid, Schwefelsilber, -antimon, -arsen, -zinn, Kupferchlorür, -bromür, -oxydul, -oxyd, Preußischblau, Hydrochinon, Pyrogallol, Anilinviolett, Malachitgrün und andere Farbstoffe. Die photoelektrische Zerstreuung wird in vielen Fällen durch Oxydation des belichteten Körpers durch den Sauerstoff der Luft herbeigeführt und dies kann durch die Theorie elektrisch geladener Ionen erklärt werden.

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1899. Bd. 29, S. 542.
2) Beibl. z. d. Annal. d. Physik. Bd. 3, S. 435.
3) Ibid. 1903. S. 1101.
4) Annal. d. Physik u. Chemie. 1882. Bd. 250, S. 169.
5) Der Naturforscher. 1877. Bd. 10, S. 205; 1881. Bd. 13, S. 31.
6) Annal. d. Physik. 1897. Bd. 62, S. 407.
7) Bichat (Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1888. S. 39).
8) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1899. Bd. 19, S. 527.

H. Buisson[1]) beobachtete gleichfalls durch Licht hervorgerufene Veränderungen der Oberflächen von Metallen. Eine Platte aus Zink oder aus Aluminium oder amalgamiertem Zink, die frisch gereinigt war, verliert, vom Sonnenlichte beschienen, ihre negative Elektrizität und zwar unmittelbar nach dem Abreiben sehr schnell, dann immer langsamer, bis die Wirkung ganz aufhört. Die Schnelligkeit der Abnahme hängt vom Gehalt des Lichtes an ultravioletten Strahlen ab. Diese Änderung der Lichtempfindlichkeit ist nicht die Wirkung einer Oxydation der Metalloberfläche, sondern eine Lichtwirkung, denn wenn man das gereinigte Metall mehrere Stunden in der Dunkelheit aufbewahrt, verhält es sich im Lichte wie eine frische Platte. Andererseits verschwindet die durch das Licht hervorgerufene Vernichtung der Empfindlichkeit beim Aufenthalt in der Dunkelheit, nach welchem die Platte sich so verhält, als wäre sie niemals belichtet worden.

Auch die Potentialdifferenz zwischen zwei Metallen wird durch das Licht geändert. Verweilt eine Metallplatte eine längere Zeit im Dunkeln, so gibt sie mit einer anderen Platte eine bestimmte Potentialdifferenz; belichtet man die Platte, so gibt sie eine andere Potentialdifferenz mit der anderen Platte. Dieser neue Wert ändert sich anfangs schnell, dann langsam und geht schließlich in den Wert vor der Belichtung über. Die meisten Metalle, Al, Zn, Cu, Sn, Pb, Sb, Bi, Messing, amalgamiertes Zink, sind nach der Belichtung elektronegativer, Platin hingegen wird positiver, bei Gold, Silber und Eisen läßt sich die Wirkung nur schlecht bestimmen.

Die lichtelektrisch empfindlichen Metalle (Zink, Aluminium usw.) sind unmittelbar nach der Reinigung empfindlicher gegen lichtelektrische Zerstreuung. Dies ist nicht auf eine Oxydation zurückzuführen, sondern wird durch Belichtung hervorgerufen; insbesondere durch violettes und ultraviolettes Licht (Schweidler).[2])

Begleiterscheinungen der lichtelektrischen Zerstreuung sind: 1. die Eigenschaft des, einen lichtelektrischen Strom vermittelnden Gases, Kondensationskerne für übersättigten Wasserdampf zu enthalten (Nebelbildung). Diese Tatsache wurde von Lenard und Wolf entdeckt[3]) und zunächst auf eine Zerstäubung der Kathode unter dem Einflusse der Belichtung zurückgeführt; später zeigten R. Helmholtz und Richarz,[4]) daß analog den anderen Vorgängen auch hier sich Ionen des Gases bilden und diese als Kondensationskerne anzunehmen seien. 2. Es tritt eine elektrostatische Abstoßung zwischen der negativen Ladung des Gases und der Oberflächenspannung der Kathode ein, welche eine Bewegung der Kathode hervorrufen kann, wenn diese hinreichend beweglich ist (Righi 1888, Bichert 1888).[5])

1) H. Buisson (Compt. rend. 1900. Bd. 80, S. 1298; Rundschau. 1900. Bd. 15. Seite 427).

2) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. 1903. Abt. IIa, Bd. 112, S. 974.

3) Wiedem. Annal. d. Physik. 1889. Bd. 37, S. 443.

4) Ibid. 1890. Bd. 40, S. 161.

5) Über Literatur s. v. Schweidler a. a. O.

[redacted]

III. Positive Elektrisierung ungeladener Körper durch Belichtung. Die Fortsetzung der im Punkt II genannten Erscheinung, daß durch Belichtung negative Elektrizität abgegeben wird, über den Nullpunkt hinaus, führt dazu, daß ein ungeladener Körper infolge Verlustes von negativer Elektrizität eine positive Ladung annehmen muß.

Diese Form der lichtelektrischen Wirkung entdeckte Righi (1888) und unabhängig gleichzeitig Hallwachs, welcher letztere zuerst die richtige Interpretation der Erscheinung gab, die später vielfach untersucht wurde (vergl. Schweidler a. a. O.).

IV. Lichtelektrische Erscheinungen im Vakuum. (Die lichtelektrischen Kathodenstrahlen.) Auch im Vakuum bleibt die Erscheinung der photoelektrischen Zerstreuung bestehen, wie sich zeigt, wenn die in einem evakuierten Raume befindliche Kathode durch ein Quarzfensterchen hindurch beleuchtet wird. Bei dieser Versuchsanordnung wurde auch nachgewiesen, daß der die lichtelektrische Zerstreuung bewirkende Konvektionsstrom durch ein magnetisches Feld in derselben Weise abgelenkt wird, wie es beim Vorhandensein von elektrisch geladener träger Masse der Fall ist.

Diese Erscheinungen wurden insbesondere von Lenard[1]) studiert, später von Merril und Stewart;[2]) die lichtelektrischen Prozesse im Vakuum sind eine mit den „Kathodenstrahlen“ nahe verwandte Erscheinung.

Guggenheimer und Korn beobachteten, daß die Blättchen eines Elektroskopes im Vakuum divergieren, und zwar stärker im blauen Teil des Spektrums, weniger im roten. Dieselben zeigen, daß die Blättchen positiv geladen werden und nehmen an, daß an den belichteten Stellen (im Sinne der Auffassung Lenards) Kathodenstrahlen entstehen, welche die negative Ladung mit sich fortführen.[3])

Theorie der lichtelektrischen Erscheinungen.

Die sub I bis IV erwähnten lichtelektrischen Erscheinungen lassen sich auf einen durch Belichtung erfolgenden Abtransport negativer Elektrizität zurückführen. Für die Erklärung dieses Elektrizitätstransportes wurden in früherer Zeit als Träger der Elektrizität herangezogen: 1. Molekeln des den belichteten Körper umgebenden Gases, 2. Partikeln (Molekeln oder Atome) des belichteten Stoffes, 3. Ionen des umgebenden Gases.

Die Unrichtigkeit der ersten Annahme ergibt sich daraus, daß die lichtelektrische Zerstreuung auch dann eintritt, wenn der Stoff

---

1) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. 1899. IIa, Bd. 108, S. 1649.
2) Physik. Zeitschr. 1900. I, S. 338.
3) Ibid. 1904. S. 95.

im Vakuum belichtet wird und wenn zuvor die an seiner Oberfläche kondensierte Gasschicht entfernt wurde. Daß auch nicht Molekeln oder Atome des belichteten Körpers am Elektrizitätstransporte teilnehmen, wurde dadurch nachgewiesen, daß der lichtelektrische Strom zwischen einer Natriumkathode und einer wohlgereinigten Platinanode an diese auch nach längerer Zeit keine spektralanalytisch nachweisbaren Mengen von Natrium zu übertragen vermochte. Die dritte Annahme endlich erscheint dadurch ausgeschlossen, daß eben für das Eintreten der Erscheinung eine Belichtung der Kathode notwendig ist und keineswegs einer Ionisation des zwischen den Elektroden befindlichen Gasraumes genügt.

Vollkommen ausreichend und eindeutig dagegen lassen sich die lichtelektrischen Erscheinungen nach neueren Theorien erklären durch Emission negativ geladener Teilchen von außerordentlicher Kleinheit (Elektronen) aus der belichteten Oberfläche. Im Vakuum tritt die Erscheinung am reinsten auf, und es wurde für diesen Fall auch das Verhältnis zwischen Ladung und Masse, sowie die Geschwindigkeit der Teilchen bestimmt. Geht die lichtelektrische Zerstreuung an einer von einem Gase umgebenen Oberfläche vor sich, so wird die Erscheinung wesentlich komplizierter, da einerseits an die Elektronen sich Molekeln anlagern und Molionen bilden, andererseits das umgebende Gas selbst ionisiert wird.

Die lichtelektrische Zerstreuung ist auch von der stofflichen Natur des belichteten Körpers abhängig. Am empfindlichsten sind jene Metalle, welche in der elektrischen Spannungsreihe am stärksten elektropositiv sind. Die verschiedene Empfindlichkeit verschiedener Metalle kann im Versuche in folgender Weise gezeigt werden: Ein Elektroskop, welches mit einer Zinkplatte leitend verbunden ist, wird positiv geladen; bei Belichtung der Zinkplatte tritt keine Änderung des Ausschlages ein, dagegen nimmt eine negative Ladung rasch ab. Für das rasche Eintreten der Entladung ist bei Anwendung einer Zinkoberfläche Beleuchtung mit Magnesiumlicht erforderlich, während eine Kaliumkathode bei dem Lichte einer Glühlampe den gleichen Effekt hervorbringt. Näheres s. Schweidler.[1])

Die Gase haben für gewöhnlich ein sehr geringes elektrisches Leitvermögen. Durch Bestrahlen mit Röntgen-Strahlen, ultraviolettem Licht, dann durch sehr starke Erhitzung werden sie leitend für Elektrizität gemacht.

Nach der Elektronentheorie nimmt man an, daß die elektrische Leitung in Metallen auch in einer Wanderung von frei wan-

1) Jahrb. f. Radioaktivität u. Elektronik. 1905. I.

[redacted]

dernden Elektronen besteht.[1]) Lenard zeigte,[2]) daß durch Bestrahlung einer Metallfläche mit ultraviolettem Lichte die Elektronen im Metall in so starkes Mitschwingen versetzt werden können, daß sie mit großer Geschwindigkeit von der Oberfläche fortfliegen und sich dann ähnlich verhalten, wie die Kathodenstrahlen.

Lichtstrahlen, insbesondere ultraviolettes Licht, bewirken unter gewissen Umständen Reaktionen, welche mit den photochemischen Spaltungs- oder Dissoziationsprozessen einige Ähnlichkeit besitzen; sie bewirken nämlich die Ionisierung von Gasen. Lenard (1900) und Wilson (1899) fanden, daß die Luft unter der Einwirkung der ultravioletten Strahlen eine gewisse Änderung erfährt, welche man wenigstens teilweise als Ionisierung ansehen kann. Es treten nämlich beim Belichten der Luft elektrisch-aktive sich bewegende Zentren auf, Lenard bezeichnet sie als Elektrizitätsträger. Er weist auf vier Erscheinungen hin, die beim Durchgange der ultravioletten Strahlen durch die Luft auftreten: das Auftreten von positiven Elektrizitätsträgern, das Auftreten von negativen Elektrizitätsträgern, die Ozonbildung und die Bildung von Nebelkernen, welche letzteren schon vorher von Lenard und Wilson entdeckt worden waren. Strahlen, welche vom Voltabogen oder dem Induktionsfunken ausgehen, ein Quarzfenster durchsetzen und einen durchsichtigen Dampfstrahl treffen, bewirken in letzterem Nebelbildung. Wilson nimmt an, daß Wasserteilchen, in denen sich Wasserstoffsuperoxyd bildet, als Zentren dienen, um die herum sich die Tröpfchen verdichten. Auch Lenard glaubt, daß diese Zentren mit den Elektrizitätsträgern oder Ionen nicht identisch sind. Es gelang Lenard, die Wellenlänge $\lambda = 0{,}18\,\mu$ festzustellen, wonach also jene Strahlen zu den äußersten, zuerst von Schumann untersuchten Strahlen gehören, welche von der Luft sehr stark absorbiert werden. Unter Einwirkung dieser Strahlen bildet sich in der Luft Ozon.

Endlich entstehen noch in der Luft die erwähnten Elektrizitätsträger, deren Anwesenheit sich insbesondere durch gewisse Wirkungen der Luft auf elektrisierte Körper verrät; letztere verlieren nämlich ihre Ladungen, wenn sie mit Luft in Berührung kommen, durch welche die wirksamen Strahlen hindurchgegangen sind.

Die elektrische Aktivierung von Gasen durch Licht oder radioaktive Substanzen[3]) ist nicht zu verwechseln mit dem Begriff der chemischen Aktivierung von Sauerstoff, da mit dem letzteren Begriff im weiteren Sinne des Wortes in erster Linie eine Steigerung der chemischen Verbindungsfähigkeit des Sauerstoffs gemeint ist.

Die Arbeiten auf dem Gebiete der normalen atmosphärischen Elektrizität haben durch die Entdeckung der lichtelektrischen Erscheinungen neue Zielpunkte gewonnen. Nachdem erkannt war, daß unter bestimmten Bedingungen die Lichtstrahlen elektrische Wirkungen hervorzubringen vermögen, indem sie den von ihnen getroffenen Körpern negative Elektrizität entziehen, war der Gedanke nahe, daß auch das elektrische Feld über der Erdoberfläche von den Sonnenstrahlen

---

1) Vergl. Rieke (1898), Drude (1900) u. a.; J. Traube, Grundriß d. physik. Chemie. 1904. S. 344.

2) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. 1899. IIa, Bd. 108, S. 649.

3) Vergl. Himstedt (Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik. 1904. S. 138).

beeinflußt werden möchte, wobei dieselben als direkte Träger dieser Wirkung zu gelten haben. Diese Ansicht haben Bezold[1]) und Arrhenius[2]) zuerst ausgesprochen, aber erst durch die eingehenden Untersuchungen von Elster und Geitel[3]) wurde der Zusammenhang des atmosphärischen Potentialgefälles mit der ultravioletten Sonnenstrahlung festgestellt.

Nach späteren Ansichten soll die Erde mit (negativen) Elektronen aus der Luft geladen werden. Ebert behandelte in eingehenden Untersuchungen das Luftpotential, das durch Gasausströmungen aus der Erde hervorgebracht werden soll.

---

1) Sitzungsber. d. Königl. preuß. Akad. d. Wiss. 1888. Bd. 36, S. 905.
2) Meteorolog. Zeitschr. 1888. Bd. 5, S. 297.
3) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. 1892. IIa, Bd. 101, S. 704.

NEUNUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

EINFLUSS DES MAGNETISMUS AUF PHOTOCHEMISCHE PROZESSE.

Der Einfluß des Magnetismus auf photographische Schichten war Gegenstand vieler Untersuchungen, ohne daß ein solcher Einfluß sicher nachzuweisen gewesen wäre.

Ph. Braham[1]) hatte geglaubt, daß Bromsilbertrockenplatten zwischen dem Pole eines starken Elektromagneten mit ununterbrochenem Strome einen ähnlichen Eindruck wie von Licht empfangen. Beim Entwickeln zeigte sich eine nebelhafte Schwärzung in den Teilen, welche direkt zwischen den Polen waren.

A. Schweitzer[2]) stellte in neuerer Zeit genaue Versuche über denselben Gegenstand an. Er fand, daß weder Bromsilbergelatine-, noch Chlorsilberplatten im magnetischen Felde nachweisbare chemische Veränderungen aufweisen; es entsteht keinerlei entwicklungsfähiges Bild; es kann keine Beschleunigung und keine Verzögerung der photochemischen Reaktionen durch das magnetische Feld nachgewiesen werden. Auch lichtempfindliche Eisensalze werden (entgegen einer älteren Angabe Liesegangs)[3]) durch das magnetische Feld photochemisch nicht beeinflußt.

Dagegen soll nach anderen Angaben dennoch eine photographische Wirkung von Magnetismus existieren. Mac Kay brachte eine Bromsilbergelatineplatte in ein starkes elektrisches Feld, nachdem er auf die empfindliche Schicht einen Eisengegenstand gelegt hatte. Er erhielt ein entwicklungsfähiges Bild desselben.[4]) Er untersuchte ferner den Einfluß paramagnetischer Substanzen und brachte Abbildungen von Radiographien.[5])

---

1) Phot. News. 1889. S. 620; vergl. ferner Greeve (Phot. News. 1889. S. 751).

2) Physik. Zeitschr. Bd. 4, S. 853.

3) Über Licht und Magnetismus s. Ed. Liesegang, Beiträge zum Problem des elektrischen Fernsehens. Düsseldorf 1899. II. Aufl.

4) Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1896. S. 801.

5) Phot. Times. 1896. S. 288, aus Scientific Americ.

Auch Shettle machte ähnliche Angaben. Wird ein dünner Stahlmagnet auf die Rückseite einer Trockenplatte mit Papier geklebt, auf die Schichtseite der Platte aber ein mit Baumwolle besponnener, in parallelen Linien gebogener Kupferdraht gelegt und der Strom einer Dynamomaschine während 47 Minuten hindurchgeleitet, so soll beim Entwickeln der Platte ein Bild des Magnetstabes und der Papierstreifen entstehen, mit welchen er angeheftet war.[1])

Über Versuche zur Spaltung von Razemverbindungen durch Magnetismus und polarisiertes Licht s. Byk.[2])

Über Wirkung des Lichtes auf die Magnetisierung s. Rieß und Moser,[3]) Bidwell,[4]) Kalischer.[5])

Über Erzeugung magnetischer Ströme in Eisen durch Licht stellte Hall Hart Versuche an.[6])

C. Gutton[7]) berichtet über die Einwirkung eines magnetischen Feldes auf die Lumineszenz. Verf. hat gefunden, daß stets, wenn phosphoreszierendes Calciumsulfid in ein ungleichförmiges magnetisches Feld gebracht wird, die Lumineszenz stärker sichtbar wird.

Stefan Meyer[8]) untersuchte den Verlauf der Kristallisation im Magnetfelde und fixierte die Ergebnisse mittels Mikrophotographie.

---

1) Shettle (Photography, 27. Febr. 1896, S. 146; Phot. Wochenbl. 1896. S. 80).
2) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1904. Bd. 49, S. 641.
3) Wiedem. Annal. d. Physik. Bd. 3, S. 964.
4) Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1888. S. 570.
5) Ibid. 1888. S. 966.
6) Zeitschr. f. Mechan. u. Optik; Phot. Mitt. 1901. Bd. 38, S. 46.
7) Compt. rend. Bd. 138, S. 268; Chem. Zentralbl. 1904. I, S. 629.
8) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. 1900.

DREISSIGSTES KAPITEL.

PHOSPHORESZENZ ODER LUMINISZENZ UND PHOTOGRAPHISCHE ERSCHEINUNGEN.

Phosphoreszenzlicht oder Luminiszenz.

Phosphoreszierende oder luminiszierende Substanzen, Leuchtsteine, Lichtsauger oder Lichtmagnete nennt man bekanntlich solche Körper, welche, dem Sonnenlichte ausgesetzt, nachher noch eine Zeitlang auch im Dunkeln einen hellen Schein verbreiten. Die Intensität des Phosphoreszenzlichtes wird durch Erwärmen erhöht.

Seit der Schuster Vincentius Casciorolus vor ungefähr 200 Jahren[1]) den Bologner Leuchtstein und 1674 Balduin den nach ihm benannten „Phosphorus“ (d. i. phosphoreszierendes, geglühtes Calciumnitrat)[2]) darstellte, wurden viele andere phosphoreszierende Stoffe künstlich erzeugt und zahlreiche natürlich vorkommende phosphoreszierende Substanzen entdeckt. Von den mineralischen sind zu nennen: Diamant, Kalkspat, Flußspat, Schwefelcalcium, -baryum und -strontium, Alkalien, alkalische Erden und deren Salze, Urannitrat, Salmiak, Salpeter, Bittersalz u. a.; von organischen Substanzen: Weinstein, Benzoesäure, Zucker, Papier, Gelatine, arabisches Gummi, Stärke, Käse, Eierschalen, Knochen, Elfenbein, Leder, Tier- und Menschenhaut u. a.[3])

Sendet ein leuchtender Körper Licht bei Temperaturen aus, die weit unter derjenigen liegen, bei denen er zu glühen beginnt, so nennt man die Strahlung „Luminiszenzstrahlung“.[4])

---

1) S. Eders Gesch. d. Phot. 1905. S. 48.

2) Ibid. S. 49.

3) Ausführlicheres siehe: Heinrich, Die Phosphoreszenz der Körper. 1811 bis 1820; Gmelin, Handb. d. anorgan. Chemie. 5. Aufl. 1852. Bd. 1, S. 179; Becquerel, La Lumière. 1868; Phipson, The Phosphorescence. 1862. — Über Luminiszenz der Pyrogallussäure siehe Lenard und Wolf (Eders Jahrb. f. Phot. 1889. S. 347 und 1891. S. 289). — Über Luminiszenz und chemische Lichtwirkung s. Wiedemann (ibid. 1890. S. 219). — Vergl. Pfaundler, Lehrb. d. Physik. 1898; Wüllner, Lehrb. d. Experimentalphysik. 1899. IV, S. 445; Winkelmann, Handb. d. Physik. 1894. II. 1, S. 486. — Ferner: E. Wiedemann (Annal. d. Physik. 1880. Bd. 34, S. 446; 1889. Bd. 38, S. 177); E. Wiedemann und G. C. Schmidt (ibid. 1895. Bd. 54 und Bd. 56); A. Dahms, Beiträge zur Kenntnis von den Erscheinungen der Phosphoreszenz. Leipzig 1903; Chwolson, Lehrb. d. Physik. 1904. II, S. 179 und 564.

4) E. Wiedemann, Über Luminiszenz. 1901. S. 2.

Man kann folgende verschiedene Fälle von Phosphoreszenz oder, wie man in neuerer Zeit nach dem Vorschlage Wiedemanns sagt, von „Luminiszenz“ unterscheiden:

I. Photoluminiszenz: das Leuchten von Körpern nach vorhergegangener Belichtung derselben. Man nennt diese Erscheinung auch Phosphoreszenz und wir werden sie später genauer verfolgen. Einige Forscher rechnen hierher auch die Fluoreszenz, was indes kaum richtig sein dürfte.

II. Thermoluminiszenz: das Leuchten gewisser Körper bei schwacher Erwärmung; zu solchen Körpern gehören der Diamant, Marmor, Phosphorit und Flußspat.

III. Elektroluminiszenz. Hierbei wird durch elektrische Zustände die Emission von Licht veranlaßt. Hierher gehört die Kathodoluminiszenz, bei welcher gewisse von den Kathodenstrahlen in Vakuumröhren getroffene Substanzen zu schöner Luminiszenz erregt werden, z. B. Sidotsche Blende (= Schwefelzink), Bleisulfat, Alkali-, Kadmium-, Uranverbindungen usw.

IV. Chemiluminiszenz sind die schon bei gewöhnlicher Temperatur eintretenden Leuchterscheinungen, bei welchen sich ein Teil der bei chemischen Vorgängen auftretenden aktuellen Energie als Lichtenergie zeigt (langsames Oxydieren des Phosphors, Fäulnis von Holz oder tierischen Substanzen).

Die Photoluminiszenz, d. h. das durch vorhergegangene Belichtung hervorgerufene Leuchten eines Körpers, bezeichnet man auch als „Phosphoreszenz“, und die Substanz, an welcher sie auftritt, als phosphoreszierende. Beleuchtet man solche Substanzen hinreichend grell durch Sonnenstrahlen oder Bogenlicht, durch elektrische Funken oder eine Magnesiumflamme, so senden sie ein im Dunkeln mehr oder weniger intensives Licht im Verlaufe eines ziemlich langen Zeitraumes aus, der sogar bis zu vielen Stunden dauern kann.

Zu den phosphoreszierenden Substanzen gehören Schwefelverbindungen der Alkalimetalle, des Calciums, Baryums und Strontiums, die man durch Glühen von Schwefelblumen mit Kalk, Baryt oder Strontiumoxyd erhält. In geringem Grade fluoreszieren Diamant (besonders gelber), Kalkspat und einige Sorten von Flußspat, namentlich das sogen. Chlorophan, welches bei Nertschinsk vorkommt. In geringerem Grade leuchten Leukophan und sibirischer Topas (das Leuchten dauert bisweilen nur einige Minuten), Arragonit, Kreide, phosphorsaurer Kalk und viele Salze des Calciums Baryums und Strontiums (bis zu 15 Sekunden).

Die Farbe der phosphoreszierenden Substanzen hängt in hohem Grade davon ab, auf welche Weise dieselben hergestellt sind; dies gilt insbesondere vom Schwefelcalcium, dessen Phosphoreszenzlicht, je nach der Herstellungsweise, orange, gelb, schwach grün oder violett ist. Auch auf die Dauer des Leuchtens wirkt, wie Maurelo am Schwefelstrontium gezeigt hat, die Methode der Herstellung ein.

Das Leuchten wird durch eine der oben genannten Lichtquellen hervorgerufen, die an Strahlen von kurzer Wellenlänge reich sein muß.

Das Leuchten wird durch Strahlen erzeugt, die von der phosphoreszierenden Substanz absorbiert werden; die Wellenlänge der Strahlen, welche bei der Phosphoreszenz ausgesandt werden, ist größer als die der erregenden. In dieser Hinsicht ist die Phosphoreszenz der Fluoreszenz vollkommen analog.

Die durch Kathodenstrahlen hervorgerufenen Leuchterscheinungen (Luminiszenz) entsprechen nur einem kleinen Nutzeffekt von etwa 5 Prozent der eingesaugten Energie.[1])

---

1) E. Wiedemann, Über Luminiszenz. 1901. S. 24.

Bei der phosphoreszierenden Balmainschen Leuchtfarbe werden nur etwa 1 Prozent der zur Erregung dienenden Lichtmenge nachträglich als Luminiszenzlicht wieder ausgesandt.)

Das Luminiszenz- oder Phosphoreszenzlicht wirkt auf photographische Platten ganz analog gewöhnlichem Licht von entsprechender Farbe ... spektraler Zusammensetzung). Deshalb ist die photographische Platte ... geeignet, diese Lichterscheinungen experimentell zu verfolgen.

Die Strahlen des Phosphoreszenzlichtes sind stets weniger brechbar, von größerer Wellenlänge als jene der erregenden und im allgemeinen ... ein ... bis ins Blaue reichendes Spektrum.

Die Farbe des ausgestrahlten Lichtes ist, wie schon Dufay ... in gewisser Beziehung unabhängig von der Farbe der erregenden Strahlen ... bestimmter Leuchtstein strahlt immer dasselbe Licht aus, ... violettes, blaues oder farbloses Licht erregt wird. Diese Farbe ist das Ergebnis ... bestimmten molekularen Zustandes des Leuchtsteines. Farbig ist das ausgesandte Licht überhaupt nur kurze Zeit. Später haben die Leuchtsteine aller ... ein mehr weißliches Licht.) Die besten bis jetzt bekannten Leuchtsteine ... viele Stunden lang; doch ist zuletzt nur mehr ein schwacher Schimmer ...

Die Dauer des Phosphoreszenzlichtes nach der Belichtung ... schiedenen Körper eine sehr verschiedene.

Zwischen der Intensität des Phosphoreszenzlichtes und der ... existiert keine Beziehung. Z. B. der Arragonit leuchtet ... 20 Sekunden nach der Belichtung; Chlorophan und gewisse ... der Belichtung viel weniger hell leuchten, erlöschen erst ... Flußspat zeigt lang anhaltendes, photographisch gut wirksames ...

Das ... phosphoreszierende Schwefelcalcium ... hellsten phosphoreszierende Substanz, welche man bis heute ... zierendes Pulver mit einem Harzfirnis angerieben und ... so leuchtet sie nach dem Beleuchten mit Tages-, Sonnen- ... hell, daß man ... Lichte lesen und mäßig ... kann. Diese Farbe war zuerst von dem Engländer ... gegen Ende der siebziger Jahre im großen erzeugt ... Deutschland und Österreich hergestellt. Diese Farbe ... wendung zur Konstruktion von Photometern,) ...

Es ist für den Photographen gut, die ... kennen, weil sich manche seltsame photographische ... dem nachträglichen Selbstleuchten gewisser Substanzen ...

Die meisten Lichtquellen sind imstande, ... Petroleum, Gaslicht, ... sogar ein brennendes Streichholz ...

...miniszenz. 1901. S. 2...
...phoreszenzlicht...
Hag... ...877). — Über ...
phor... ...der u. E.
Ak... ...ll dunen ...
...

regen ihn jedoch stets nur die an Lichtstrahlen von kurzer Wellenlänge reichen Lichtquellen, wie Magnesiumlicht und elektrisches Licht, am besten aber Tageslicht.

Unter den Strahlen des Sonnenspektrums sind es in der Regel die ultravioletten (bis über die Linie P des Spektrums) und die violetten, welche am stärksten erregen; nach dem Gelb zu nimmt die Wirkung ab und geht nach Becquerel nicht über die Linie F des Spektrums. Merkwürdigerweise heben die gelben, roten und infraroten Strahlen die Wirkung der violetten Strahlen auf, indem sie das durch diese hervorgerufene Leuchten auslöschen resp. bedeutend abschwächen (schon von Seebeck 1810 beobachtet); Becquerel benutzte diese Erscheinung zum Studium des infraroten Spektrums[1]) (vergl. auch S. 408).

Ähnliche Verhältnisse walten ob, wenn man den Leuchtstein mit farbigen Gläsern bedeckt. Dunkelblaues Glas, obwohl es scheinbar das Licht bedeutend schwächt, läßt alle wirksamen Strahlen durch, ja zu Zeiten, wo das Tageslicht viel rote und gelbe Strahlen enthält, wird der mit blauem Glase bedeckte Leuchtstein stärker erregt, als durch das reine Tageslicht. Beleuchtet man eine mit phosphoreszierendem Pulver bedeckte Fläche, bedeckt sie dann zur Hälfte mit Pappe und zur anderen mit gelbem Glase und beleuchtet abermals, so gewahrt man die auslöschende Wirkung der gelben Strahlen, indem die Hälfte, welche mit dem gelben Glase bedeckt war, fast ganz verlöscht ist, während die Hälfte, die unter der Pappe war, fortleuchtet.[2])

Albert Dahms zeigte, daß für die Wirkungsweise bestimmter Strahlen nicht nur Farbe und Wellenlänge, sondern hauptsächlich das Intensitätsverhältnis maßgebend ist, in dem die auffallende Strahlung zur jeweiligen Phosphoreszenzstrahlung steht.

Beim Schwefelzink (nach Henry) geht die auslöschende Wirkung der ultraroten Strahlen schnell vor sich. Erwärmung bewirkt bei allen phosphoreszierenden Körpern eine Verstärkung der Leuchtintensität auf Kosten ihrer Lebensdauer.

Man nimmt an, daß die „Lichtsauger“ aus zwei ineinander überführbaren Bestandteilen bestehen, daß durch kurzwellige Bestrahlung eine partielle Überführung eintritt, die unter Selbstleuchten zurückgeht. Geht der Rückgang nur während der Belichtung vor sich, so hat man es mit Fluoreszenz zu tun. Der Rückgang kann durch Wärme oder ultrarote Strahlung beschleunigt, oder wenn er vorzeitig zum Stehen gekommen ist, wieder eingeleitet werden.[3])

Phosphorographien

Fällt auf eine mit Leuchtfarbe überzogene Platte durch eine Zeichnung oder in der Kamera ein Bild, so erscheint auf derselben im Finstern das Bild mit demselben Verhältnis von Licht und Schatten selbstleuchtend.

Im Jahre 1824 hatte Daguerre einige Zeit lang gehofft, es lassen sich die phosphoreszierenden Substanzen dazu verwenden, Bilder in der Kamera zu erhalten. Er machte in dieser Richtung erfolglose Versuche, fand aber bei dieser Gelegenheit eine ziemlich gute Methode aus Schwerspat einen Leuchtstein zu machen.[4]) (Vergl. Geschichte d. Phot. Bd. I. 3. Aufl. dieses Werkes).

Die Lichtbilder auf phosphoreszierenden Substanzen nennt man „Phosphorographien“.

1) Compt. rend. 1884. Bd. 99, S. 374.
2) Polytechn. Notizbl. 1881. S. 305.
3) Dahms (Annal. d. Physik. Bd. 13, S. 425; Chem. Zentralbl. **1905. I, S. 1054**)
4) Compt. rend. 1839. Bd. 8, S. 213.

Derartige Bilder sind niemals scharf, indem das von dem einen Teilchen ausgesandte Licht die benachbarten zum Leuchten bringt; deshalb verschwimmen feine Linien.[1])

Auch 1868 beschäftigte man sich in England mit Versuchen, auf Platten, welche mit phosphoreszierenden Substanzen überzogen waren, Phosphoreszenzphotographien herzustellen, indem man selbe unter einem Negativ durch wenige Sekunden dem Sonnenlicht aussetzte. Das Bild leuchtet im Dunkeln, verschwindet aber allmählich für alle Zeit. (Diese Versuche sind im „Brit. Journ. of Phot.“ 17. April 1868 beschrieben.)

Man versuchte ferner permanent leuchtende Photographien mit dem Einstaubverfahren zu erhalten, indem Gummi, Zucker, Honig mit Bichromat versetzt und nach dem Belichten unter einem Negativ mit phosphoreszierenden Pulvern eingestaubt wurde. Diese haften nur an den nicht vom Lichte getroffenen Stellen; das Bild wird wie alle anderen Einstaubbilder fixiert. Diese phosphoreszierenden Bilder erscheinen, so oft man sie dem Lichte aussetzt.[2]) [Über Einstaubverfahren s. Bd. IV.]

Woodbury stellte 1879 gleichfalls solche leuchtende Photographien her, indem er Glasplatten mit einem Gemisch von Dextrin, Honig und Ammoniumbichromat überzog, darauf ein „Einstaubbild“ (s. d.) erzeugte und nun mit phosphoreszierenden Pulvern einstaubte.[3])

Recht hübsche phosphoreszierende Photographien lassen sich dadurch erhalten, daß man Diapositve auf Glas oder mittels Wachs, Damarfirnis usw. transparent gemachte positive Papierbilder an der Rückseite mit Leuchtfarbe bestreicht. Legt man diese Bilder an die Sonne oder beleuchtet sie mit Magnesium, so erscheint das Bild im Dunkel schön nuanciert leuchtend, da den Halbtönen entsprechend das Licht verschieden stark durchschimmert. Derartige Bilder wurden von Emil v. Schmidt in Wien zuerst im März 1881 dargestellt.[4]) Später kamen diese Bilder in den Handel. Durch den Schwefelgehalt der Leuchtfarbe werden Silberbilder bald zum Vergilben gebracht; Pigment- oder Lichtdrucke sind beständig.

Photographien mittels Phosphoreszenzlicht.

Das blaue und violette Phosphoreszenzlicht des Calciumsulfides wirkt auf photographische Präparate in wenigen Sekunden kräftig ein, dagegen das grün phosphoreszierende Schwefelstrontium äußerst wenig (Eder).

Daß das Licht gewisser Leuchtsteine Jodsilber affiziert, wußte schon Daguerre. Er soll versucht haben, mittels phosphoreszierender Substanzen seine Plattenbilder in nicht verkehrter Stellung aufzunehmen.[5]) Er überzog eine Tafel mit leuchtender Farbe und setzte diese an die Stelle des matten Glases in der Kamera, d. h. er belichtete sie wie eine empfindliche Platte. Sodann legte er sie im Dunkeln auf eine jodierte Silberplatte. Durch Quecksilberdampf ließ sich auf der letzteren das Spiegelbild des Kamerabildes entwickeln.

Becquerel fand (1857 und 1858), daß einzelne Körper nach der Insolation im Dunkeln durch das von ihnen ausgestrahlte Phosphoreszenzlicht auf empfindliches

---

1) Abney (Phil. Mag. (5.) XI, S. 300; Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1881. S. 509).

2) Brit. Journ. of Phot. 1881. XXVII, S. 380.

3) Phot. News. 1879. S. 210.

4) Phot. Korresp. 1881. S. 57.

5) Phot. Archiv. 1881. S. 152.

photographisches Papier wirken — ein Resultat, das man erwarten darf, sobald der Körper mit einem Lichte phosphoresziert, das sich dem violetten Ende des Spektrums nähert.

Ähnliche Beobachtungen über die photographische Wirkung des Phosphoreszenzlichtes auf nasse Jodsilberkollodiumplatten machten A. Vogel,[1]) Schnauß[2]) und 1880 brachten fast gleichzeitig und unabhängig voneinander Warnerke und Leutnant Darwin die Idee zur Ausführung, Photographien auf Bromsilbergelatineplatten mittels phosphoreszierender Substanzen zu erzeugen. Warnerke hatte seine Bemerkungen „über ein neues System der Photographie" in der April-Sitzung 1880 der „Photographic Society of Great Britain" in einem Schreiben veröffentlicht.[3])

Er präpariert eine phosphoreszierende Platte, indem er phosphoreszierendes Schwefelcalcium auf eine Glasplatte oder Papier aufträgt. Als Bindemittel des phosphoreszierenden Pulvers kann Albumin angewendet werden, welches zugleich die zerstörende Wirkung der Atmosphäre hintanhält. Die mit Schwefelcalcium bedeckte Platte erscheint dunkel, solange sie nicht ans Licht gebracht wird. Exponiert man sie in der Kamera (z. B. 1 Minute) und bringt sie dann in einen finstern Raum, so bemerkt man, daß die vom Licht getroffenen Stellen leuchtend geworden sind. Legt man das leuchtende Bild auf eine Emulsionsplatte (durch ungefähr 5 Minuten) und entwickelt, so entsteht ein vollkommenes Negativ, aber verkehrt. Durch Erwärmen der Platte wird das Phosphoreszenzlicht heller. Das leuchtende Bild hält so lange Zeit an, daß es mehrmals hintereinander auf Emulsionsplatten kopiert werden kann. Es ist bemerkenswert, daß ein in der Kamera erzeugtes Phosphoreszenzbild nicht scharf ist. Eine einmal leuchtend gewordene phosphoreszierende Platte leuchtet im Finstern mehrere Stunden lang, aber erlöscht dann allmählich; im roten oder grünen Lichte wird das Phosphoreszenzlicht schon nach wenigen Minuten ausgelöscht. Diese auslöschende Wirkung vermag nicht jedes rote oder rubinrote und, nach Warnerke, auch grüne Glas hervorzubringen. Wenn man eine Phosphoreszenzplatte unter einem gewöhnlichen Negativ belichtet, so erhält man ein leuchtendes negatives Bild, welches im Kontakt mit einer Emulsionsplatte ein scharfes Positiv zu kopieren gestattet. Wenn eine Phosphoreszenzplatte belichtet wird, dann mit einem Negativ und einer auslöschenden farbigen Platte bedeckt und dem Lichte ausgesetzt wird, so kopiert sich ein leuchtendes positives Bild. An den vom auslöschenden Lichte getroffenen Stellen wird nämlich das Vermögen, im Finstern zu leuchten, zerstört. Mit den Phosphoreszenzplatten ist es möglich, Photographien vom roten Ende des Spektrums zu erhalten (s. S. 450). Die Platte muß zuvor an der ganzen Oberfläche belichtet werden. Sowie sie dann vom Sonnenspektrum getroffen wird, löschen die weniger brechbaren Strahlen (am roten Ende) das Leuchtvermögen aus und lassen nur die dunkeln Fraunhoferschen Linien auf der Platte leuchtend zurück. Diese kann man auf eine Gelatine- oder Kollodiumplatte kopieren.

Leutnant Darwin hatte ganz ähnliche Experimente gemacht[4]) und sich dabei Balmains phosphoreszierenden Anstriches (luminous paint) bedient.

Vincent[5]) empfahl phosphoreszierende Platten zur Herstellung von Diapositiven auf Bromsilbergelatine nach Negativen im Kopierrahmen.

1) Fortschr. d. Physik. 1863. S. 264.
2) Phot. Archiv. 1881. S. 152.
3) Phot. News. 1880. S. 257 und 258; Phot. Korresp. 1880. S. 149.
4) Phot. News. 1880. S. 262; Phot. Korresp. 1880. S. 150.
5) Phot. Archiv. 1881. S. 136 und 173; aus Phot. News. 1881.

Zenger stellte gleichfalls Versuche in derselben Richtung an.[1])

Auch Fromm, Dahms und andere setzten phosphoreszierende Schichten der Wirkung des Spektrums aus und photographierten die hierbei resultierende Leuchterscheinung durch einfachen Kontakt mit der photographischen Platte.

Kombination von photographischen Emulsionen mit phosphoreszierenden Substanzen. Henderson versuchte der Bromsilbergelatineemulsion leuchtendes Schwefelcalciumpulver einzuverleiben und wollte dadurch eine Abkürzung der Exposition erzielen, indem neben dem photographischen Bild auf Bromsilber ein Phosphoreszenzbild entsteht, welches in zweiter Linie wieder auf das Bromsilber zurückwirkt.[2])

Dieser Vorschlag läßt sich aber nicht gut realisieren,[3]) weil solche Emulsionen immer grobkörnig sind, sich leicht entmischen und keine feinen Negative geben. Ferner entsteht (namentlich in wässerigen Silbersalzemulsionen) leicht Schwefelsilber; die Emulsion zersetzt sich also. Namentlich beim Behandeln mit sauren Entwicklern usw. geht diese Zersetzung vor sich.

Platten mit phosphoreszierender Unterschicht. Mauvillin hat sich nach „Photo Revue" (1902. S. 187) ein Verfahren der Kombination von phosphoreszierenden, lichtempfindlichen Schichten patentieren lassen, die durch eine Lackschicht getrennt sind. Der Träger der Schichten (Glas, Zelluloid, Papier usw.) wird zuerst mit Leuchtfarbe überzogen und dann mit folgendem Lack:

Amylacetat	100 ccm,
Pyroxylin	2 g,
Weißer Gummilack (nicht geschwefelt) .	1 ccm.

Man läßt nun 3 bis 4 Tage im Dunkeln trocknen und sensibilisiert dann die Fläche mit Silbersalzen. Das Verfahren hat keine praktische Bedeutung erlangt.[4])

Wirkung des Lichtes phosphoreszierender Bakterien auf photographische Platten. Percy Frankland fand, daß lebende Spaltpilzkulturen unmittelbar auf die photographische Schicht gebracht, sich selbst abbildeten. Die weiteren Untersuchungen ergaben dann ferner, daß diese Wirkung sich auf die Distanz von einigen Zentimetern erstreckte, aber durch Glas nicht hindurchging. Dagegen bildete Glas kein Hindernis, sobald es sich um Spaltpilze handelte, die, wie z. B. das bekannte Photobacterium phosphorescenz, im Dunkeln leuchten.[5])

H. Molisch[6]) stellte Untersuchungen über Bakterienlicht und die Wirkung desselben auf photographische Platten an und fand, daß leuchtende Kolonien von Micrococcus phosphoreus schon nach 5 Minuten in ihrem Eigenlichte photographiert werden können. Um Gegenstände im Bakterienlichte zu photographieren, wurde eine „Bakterienlampe" als Lichtquelle verwendet. Diese besteht aus einem großen Erlemeyer-Kolben von 1 bis 2 Liter Volumen, dessen ganze Innenwand bis zum Baumwollpfropf hinauf mit sterilisierter, erstarrter Salzpeptongelatine ausgekleidet ist, die vor dem Erstarren mit Micrococcus phosphoreus geimpft wird. Schon zwei Tage nach der Impfung leuchtet der Kolben infolge der zahllosen sich entwickelnden Kolonien längs seiner ganzen Innenwand in wunderschönem bläulich-

1) Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1887. S. 94.
2) Phot. News. 1880. S. 618 und 630.
3) Vidal (Phot. News. 1881. S. 18).
4) Eders Jahrb. f. Phot. 1903. S. 429.
5) Ibid. 1900. S. 547.
6) Beibl. z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1903. S. 838.

grünen Lichte und bietet mit seinem ruhigen, matten Schimmer einen geradezu magischen Anblick. Diese lebende Lampe hat die ausgezeichnete Eigenschaft, bei etwa 10° C. 2 bis 3 Wochen andauernd zu leuchten, später nimmt ihre Helligkeit ab. — Es wurden wiederholt von verschiedenen Forschern Untersuchungen über die Stärke der Leuchtkraft solcher Leuchtbakterien angestellt, und Professor Alois Lohde in Innsbruck kam hierbei zu wenig günstigen Resultaten. Er findet, daß die Lichtintensität, die von 1 qmm der Kolonie ausgestrahlt wird, 0,000000000785 Normalkerzen beträgt. Demnach liefern erst 2000 qm leuchtender Bakterienfläche die Helligkeit einer deutschen Normalkerze.

Vergl. auch Wesenberg, Einiges über Leuchtbakterien und über Photographie bei Bakterienlicht.[1])

Phosphoreszenzerscheinungen beim Entwickeln und Fixieren photographischer Platten, sowie von Bromsilberplatten in trockenem Zustande.

Wird eine Bromsilbergelatineplatte nach dem Entwickeln mit Pyrogallol-Soda, ohne sie abzuspülen (oder nach oberflächlichem Abspülen) in eine gesättigte wässerige Alaunlösung gelegt, so tritt häufig eine Phosphoreszenzerscheinung auf, indem sowohl an der Oberfläche der Schicht, als in der umgebenden Lösung für einen Augenblick ein schwacher weißlicher Lichtschimmer auftritt. Eder beschrieb diese Erscheinung 1887 und erklärte sie als Chemiluminiszenz.[2]) Später teilten Lenard und Wolf (1888) und Wall (1904) dieselbe Beobachtung mit;[3]) erstere hielten die hierbei auftretende Tonerdefällung für notwendig. — Neuhauß beobachtete eine ähnliche Phosphoreszenz mit Pyrogallol-Sodaentwickler und Zitronensäure,[4]) Edwards mit verdünnter Schwefelsäure,[5]) also bei Abwesenheit von Tonerde.[4])

Nach der Ansicht von T. A. Vaughton[5]) kommt die Phosphoreszenzerscheinung bei Bromsilberplatten den lichtempfindlichen Silbersalzen zu. Bromsilber leuchtet stärker als die anderen Halogenverbindungen. Man beobachtet die Erscheinung am besten, wenn man eine gewöhnliche Bromsilbergelatineplatte, ohne sie vorher ans Licht gebracht zu haben, in den Pyrogallol-Sodaentwickler bringt und 10 Minuten lang in demselben liegen läßt. Nimmt man dieselbe alsdann heraus, wäscht sie und legt sie bei Dunkelheit in eine gesättigte Lösung von Aluminiumsulfat, so leuchtet die Platte sofort auf und wird auch die Lösung, wenn auch nicht so stark, zum Leuchten gebracht. Nur die unbelichteten Stellen zeigen diese Eigentümlichkeit; eine zur Hälfte bedeckte Platte wurde 1 Sekunde dem Lichte ausgesetzt und nur die bedeckte Stelle war in der Aluminiumsulfatlösung leuchtend. Bewahrt man frisch gefälltes Bromsilber in einem gut verschlossenen Reagenzglas einige Tage lang auf, schüttet es dann in eine Porzellanschale, setzt es hellem, rotem Licht aus und gießt Pyrogallol-Sodaentwickler darauf, so wird das Bromsilber schwarz. Gießt man den Entwickler ab, so leuchtet das Bromsilber in hellem Grün auf. H. J. Edwards

---

1) Prometheus (1904. Bd. 16, S. 66).

2) Phot. Korresp. 1887. S. 154.

3) Lenard und Wolf, „Luminiszenz der Pyrogallussäure“, Wiedem. Annal.; Eders Jahrb. f. Phot. 1896. S. 442; Brit. Journ. of Phot. 1904. S. 118; Phot. Rundschau. 1895. S. 321. — Phot. Archiv. Juli 1896.

4) Eders Jahrb. f. Phot. 1896. S. 442.

5) Ibid. 1904. S. 359.



hat dieselbe Erscheinung bei der Entwicklung von Röntgen-Aufnahmen beobachtet, welche infolge kurzer Belichtung lange entwickelt worden waren.

Ende des Jahres 1901 wurde durch Max Wolf[1]) an der Sternwarte in Heidelberg beobachtet, daß die unbelichteten großen Platten beim Einlegen in die Kassetten und beim Berühren der Glasseite mit den Fingern aufleuchteten, und zwar ist es ein wunderschönes grünes Licht, das die Berührungsstellen und den Teil, wo die Platte mit ihren Rändern aufliegt, vorübergehend erleuchtet. Die Erscheinung tritt besonders bei trockenem Wetter und nur bei trockenen Händen (oder Lederhandschuhen) auf. Personen mit feuchten Händen gelingt der Versuch nicht. Nach der Belichtung auf den Himmel am Fernrohr läßt sich, wohl wegen der Zunahme der Feuchtigkeit in der Gelatine, dieselbe Platte, die vorher intensiv geleuchtet hat, nicht mehr zum Leuchten bringen. Diese Erscheinung ist elektrischer Natur; sie hat aber für den photographierenden Astronomen besondere Bedeutung, weil alle Stellen, die aufleuchten, Lichteindrücke empfangen, die beim Hervorrufen als künstliche strukturreiche „Nebelflecke" erscheinen. Leider werden diese Nebelflecke zum größten Teil bereits beim Fabrikanten durch die Finger der Arbeiter erzeugt. Immerhin ist auch für den Astronomen Vorsicht geboten und leicht zu üben. Er hat nur dafür zu sorgen, daß er das Glas der frischen Platten mit nicht zu trockenen Fingern anfaßt.

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1904. S. 359.

EINUNDDREISSIGSTES KAPITEL.

ALLGEMEINES ÜBER STRAHLUNGEN (KATHODEN-, RÖNTGEN-, RADIUMSTRAHLEN).

Wenn in sehr verdünnten Gasen elektrische Entladungen zwischen zwei Elektroden hervorgebracht werden (z. B. beim Überschlagen des elektrischen Funkens durch stark evakuierte Plückersche oder wie man sie auch nennt „Geißlersche“ Röhren), sendet die Kathode außer den sichtbaren Lichterscheinungen auch nicht leuchtende Strahlen aus, welche eine eigentümliche grüne Fluoreszenz der Glaswände der Entladungsröhre erzeugen. Diese Erscheinung erregte frühzeitig die Aufmerksamkeit der Physiker, insbesondere von Plücker, Hittorf (1869) und Crookes (1874); dieselben studierten namentlich auch die von der Kathode der Vakuumröhren ausgesendeten Strahlenarten, die sogen. Kathodenstrahlen.

In einem vor der englischen Naturforscherversammlung in Sheffield im Jahre 1874 gehaltenen Vortrage, welcher schon durch seinen eigenartigen Titel: „Strahlende Materie oder der vierte Aggregatzustand“ die Aufmerksamkeit weiter Kreise auf sich zog, stellte Crookes eine neue Theorie über das Wesen der Kathodenstrahlen auf. Er nimmt an, daß das Gas in einem sehr weit ausgepumpten Gefäße in einem ultragasigen oder vierten Aggregatzustande sich befindet, wofür er auch in Anlehnung an einen Ausdruck von Faraday den Namen „Strahlende Materie“ gebraucht.[1])

Der Vortrag von Crookes mit seinen glänzenden Versuchen und seinen zum Teil mystischen theoretischen Spekulationen machte großes Aufsehen. Crookes entwickelte unter tätiger Mitwirkung von Maxwell die Emissionstheorie dieser Art von Strahlen und erklärte die Kathodenstrahlen als sehr kleine, mit großer Geschwindigkeit von der Kathode fortgeschleuderte Teilchen (Partikelchen) — eine Anschauung, welche anfangs von den Vertretern der Undulations-

1) G. C. Schmidt, Die Kathodenstrahlen. 1904. S. 30.

[redacted]

theorie (s. S. 4) energisch bekämpft, aber in geänderter Form in neuerer Zeit dennoch allgemeine Anerkennung fand und den Sieg davontrug.

Die Kathodenstrahlen werden von der Oberfläche der Kathode senkrecht zu dieser und nahezu geradlinig ausgesendet. Sie vermögen leichte Körper in Bewegung zu setzen (Crookesscher Radiometer oder Lichtmühle), erwärmen die Körper, auf welche sie fallen, stark und besitzen die Fähigkeit, auf Glas und andere Stoffe phosphoreszenzerregend zu wirken. Die Kathodenstrahlen sind photographisch wirksam;[1] sie machen die Luft, welche sie durchlaufen, elektrisch leitend. Glas können sie nicht durchdringen, ebensowenig Glimmer, wohl aber gewisse äußerst dünne Metallschichten (z. B. Aluminiumblättchen).

Der Apparat, den man zur Erzeugung von Kathodenstrahlen usw. verwendet, ist die sogen. Geißlersche Röhre, d. i. eine zugeschmolzene Röhre, in der sich ein Gas befindet und in die zwei metallische Zuleitungen eingeschmolzen sind, durch welche man dem Gas Elektrizität zuführen kann. Wenn nun eine solche Röhre mit Gas von höherem Druck (etwa Atmosphärendruck) gefüllt wird, so geht die Elektrizität nicht durch, oder wenn die Spannung sehr groß ist, springen Funken über. Wenn der Druck aber nur einige Millimeter Quecksilber beträgt, bekommt man glänzende Lichterscheinungen. Die Lichterscheinung besteht darin, daß sich von der Anode, d. h. von dem Metallteile, durch den die positive Elektrizität zufließt, Licht durch fast die ganze Röhre verbreitet; nur an der Kathode tritt eine Lichterscheinung auf, die vom Anodenlicht durch einen dunklen Raum getrennt ist. Das Licht an der Kathode ist bei gewöhnlichen Geißlerschen Röhren kaum sichtbar. Wenn man aber in dem Rohr das Gas noch weit mehr verdünnt, so daß der Druck nur einen Bruchteil eines Millimeters ausmacht, dann ändern sich die Erscheinungen. Je weiter die Verdünnung fortschreitet, desto mehr zieht sich das Anodenlicht zurück und desto größer wird der dunkle Raum. Wenn man ein derartiges entsprechend evakuiertes Rohr benützt, so treten zwei neue Arten von Strahlen auf, die Kathodenstrahlen und die Kanalstrahlen.

Diese beiden Strahlen zeigen in vieler Beziehung Auffälliges. Speziell von den Eigenschaften der Kathodenstrahlen sind vor allem zwei hervorzuheben. Während die Lichtstrahlen von der Lichtquelle nach allen Richtungen ausgehen, tun dies die Kathodenstrahlen nicht: sie gehen von der Quelle, von der Kathode, nur senkrecht zur Oberfläche weg. Eine zweite Eigenschaft, welche die Kathodenstrahlen von gewöhnlichen Lichtstrahlen sehr augenfällig unterscheidet, ist die, daß sie vom Magnet abgelenkt werden.

Die Kathodenstrahlen sind keineswegs einfach, sondern zusammengesetzt, was aus ihrer verschiedenen Ablenkbarkeit durch Magneten hervorgeht. Die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen ist je nach ihrer Art graduell verschieden und beträgt $^1/_3$ bis $^1/_5$ der

---

1) Man muß die photographische Platte in die Vakuumröhre hineinstecken, weil die Kathodenstrahlen aus dieser nicht in erheblichem Maße herausgehen (Unterschied von Röntgenstrahlen!).

EINUNDDREISSIGSTES KAPITEL.

ALLGEMEINES ÜBER STRAHLUNGEN (KATHODEN-, RÖNTGEN-, RADIUMSTRAHLEN).

Wenn in sehr verdünnten Gasen elektrische Entladungen zwischen zwei Elektroden hervorgebracht werden (z. B. beim Überschlagen des elektrischen Funkens durch stark evakuierte Plückersche oder wie man sie auch nennt „Geißlersche“ Röhren), sendet die Kathode außer den sichtbaren Lichterscheinungen auch nicht leuchtende Strahlen aus, welche eine eigentümliche grüne Fluoreszenz der Glaswände der Entladungsröhre erzeugen. Diese Erscheinung erregte frühzeitig die Aufmerksamkeit der Physiker, insbesondere von Plücker, Hittorf (1869) und Crookes (1874); dieselben studierten namentlich auch die von der Kathode der Vakuumröhren ausgesendeten Strahlenarten, die sogen. Kathodenstrahlen.

In einem vor der englischen Naturforscherversammlung in Sheffield im Jahre 1874 gehaltenen Vortrage, welcher schon durch seinen eigenartigen Titel: „Strahlende Materie oder der vierte Aggregatzustand“ die Aufmerksamkeit weiter Kreise auf sich zog, stellte Crookes eine neue Theorie über das Wesen der Kathodenstrahlen auf. Er nimmt an, daß das Gas in einem sehr weit ausgepumpten Gefäße in einem ultragasigen oder vierten Aggregatzustande sich befindet, wofür er auch in Anlehnung an einen Ausdruck von Faraday den Namen „Strahlende Materie“ gebraucht.[1])

Der Vortrag von Crookes mit seinen glänzenden Versuchen und seinen zum Teil mystischen theoretischen Spekulationen machte großes Aufsehen. Crookes entwickelte unter tätiger Mitwirkung von Maxwell die Emissionstheorie dieser Art von Strahlen und erklärte die Kathodenstrahlen als sehr kleine, mit großer Geschwindigkeit von der Kathode fortgeschleuderte Teilchen (Partikelchen) — eine Anschauung, welche anfangs von den Vertretern der Undulations-

1) G. C. Schmidt, Die Kathodenstrahlen. 1904. S. 30.

theorie (s. S. 4) energisch bekämpft, aber in geänderter Form in neuerer Zeit dennoch allgemeine Anerkennung fand und den Sieg davontrug.

Die **Kathodenstrahlen** werden von der Oberfläche der Kathode senkrecht zu dieser und nahezu geradlinig ausgesendet. Sie vermögen leichte Körper in Bewegung zu setzen (Crookesscher Radiometer oder Lichtmühle), erwärmen die Körper, auf welche sie fallen, stark und besitzen die Fähigkeit, auf Glas und andere Stoffe phosphoreszenzerregend zu wirken. Die Kathodenstrahlen sind photographisch wirksam;[1] sie machen die Luft, welche sie durchlaufen, elektrisch leitend. Glas können sie nicht durchdringen, ebensowenig Glimmer, wohl aber gewisse äußerst dünne Metallschichten (z. B. Aluminiumblättchen).

Der Apparat, den man zur Erzeugung von Kathodenstrahlen usw. verwendet, ist die sogen. Geißlersche Röhre, d. i. eine zugeschmolzene Röhre, in der sich ein Gas befindet und in die zwei metallische Zuleitungen eingeschmolzen sind, durch welche man dem Gas Elektrizität zuführen kann. Wenn nun eine solche Röhre mit Gas von höherem Druck (etwa Atmosphärendruck) gefüllt wird, so geht die Elektrizität nicht durch, oder wenn die Spannung sehr groß ist, springen Funken über. Wenn der Druck aber nur einige Millimeter Quecksilber beträgt, bekommt man glänzende Lichterscheinungen. Die Lichterscheinung besteht darin, daß sich von der Anode, d. h. von dem Metallteile, durch den die positive Elektrizität zufließt, Licht durch fast die ganze Röhre verbreitet; nur an der Kathode tritt eine Lichterscheinung auf, die vom Anodenlicht durch einen dunklen Raum getrennt ist. Das Licht an der Kathode ist bei gewöhnlichen Geißlerschen Röhren kaum sichtbar. Wenn man aber in dem Rohr das Gas noch weit mehr verdünnt, so daß der Druck nur einen Bruchteil eines Millimeters ausmacht, dann ändern sich die Erscheinungen. Je weiter die Verdünnung fortschreitet, desto mehr zieht sich das Anodenlicht zurück und desto größer wird der dunkle Raum. Wenn man ein derartiges entsprechend evakuiertes Rohr benützt, so treten zwei neue Arten von Strahlen auf, die Kathodenstrahlen und die Kanalstrahlen.

Diese beiden Strahlen zeigen in vieler Beziehung Auffälliges. Speziell von den Eigenschaften der Kathodenstrahlen sind vor allem zwei hervorzuheben. Während die Lichtstrahlen von der Lichtquelle nach allen Richtungen ausgehen, tun dies die Kathodenstrahlen nicht: sie gehen von der Quelle, von der Kathode, nur senkrecht zur Oberfläche weg. Eine zweite Eigenschaft, welche die Kathodenstrahlen von gewöhnlichen Lichtstrahlen sehr augenfällig unterscheidet, ist die, daß sie vom Magnet abgelenkt werden.

Die Kathodenstrahlen sind keineswegs einfach, sondern zusammengesetzt, was aus ihrer verschiedenen Ablenkbarkeit durch Magneten hervorgeht. Die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen ist je nach ihrer Art graduell verschieden und beträgt $^1/_3$ bis $^1/_5$ der

---

1) Man muß die photographische Platte in die Vakuumröhre hineinstecken, weil die Kathodenstrahlen aus dieser nicht in erheblichem Maße herausgehen (Unterschied von Röntgenstrahlen!).

EINUNDDREISSIGSTES KAPITEL.

ALLGEMEINES ÜBER STRAHLUNGEN (KATHODEN-, RÖNTGEN-, RADIUMSTRAHLEN).

Wenn in sehr verdünnten Gasen elektrische Entladungen zwischen zwei Elektroden hervorgebracht werden (z. B. beim Überschlagen des elektrischen Funkens durch stark evakuierte Plückersche oder wie man sie auch nennt „Geißlersche“ Röhren), sendet die Kathode außer den sichtbaren Lichterscheinungen auch nicht leuchtende Strahlen aus, welche eine eigentümliche grüne Fluoreszenz der Glaswände der Entladungsröhre erzeugen. Diese Erscheinung erregte frühzeitig die Aufmerksamkeit der Physiker, insbesondere von Plücker, Hittorf (1869) und Crookes (1874); dieselben studierten namentlich auch die von der Kathode der Vakuumröhren ausgesendeten Strahlenarten, die sogen. Kathodenstrahlen.

In einem vor der englischen Naturforscherversammlung in Sheffield im Jahre 1874 gehaltenen Vortrage, welcher schon durch seinen eigenartigen Titel: „Strahlende Materie oder der vierte Aggregatzustand“ die Aufmerksamkeit weiter Kreise auf sich zog, stellte Crookes eine neue Theorie über das Wesen der Kathodenstrahlen auf. Er nimmt an, daß das Gas in einem sehr weit ausgepumpten Gefäße in einem ultragasigen oder vierten Aggregatzustande sich befindet, wofür er auch in Anlehnung an einen Ausdruck von Faraday den Namen „Strahlende Materie“ gebraucht.[1])

Der Vortrag von Crookes mit seinen glänzenden Versuchen und seinen zum Teil mystischen theoretischen Spekulationen machte großes Aufsehen. Crookes entwickelte unter tätiger Mitwirkung von Maxwell die Emissionstheorie dieser Art von Strahlen und erklärte die Kathodenstrahlen als sehr kleine, mit großer Geschwindigkeit von der Kathode fortgeschleuderte Teilchen (Partikelchen) — eine Anschauung, welche anfangs von den Vertretern der Undulations-

1) G. C. Schmidt. Die Kathodenstrahlen. 1904. S. 30.

theorie (s. S. 4) energisch bekämpft, aber in geänderter Form in neuerer Zeit dennoch allgemeine Anerkennung fand und den Sieg davontrug.

Die Kathodenstrahlen werden von der Oberfläche der Kathode senkrecht zu dieser und nahezu geradlinig ausgesendet. Sie vermögen leichte Körper in Bewegung zu setzen (Crookesscher Radiometer oder Lichtmühle), erwärmen die Körper, auf welche sie fallen, stark und besitzen die Fähigkeit, auf Glas und andere Stoffe phosphoreszenzerregend zu wirken. Die Kathodenstrahlen sind photographisch wirksam;[1]) sie machen die Luft, welche sie durchlaufen, elektrisch leitend. Glas können sie nicht durchdringen, ebensowenig Glimmer, wohl aber gewisse äußerst dünne Metallschichten (z. B. Aluminiumblättchen).

Der Apparat, den man zur Erzeugung von Kathodenstrahlen usw. verwendet, ist die sogen. Geißlersche Röhre, d. i. eine zugeschmolzene Röhre, in der sich ein Gas befindet und in die zwei metallische Zuleitungen eingeschmolzen sind, durch welche man dem Gas Elektrizität zuführen kann. Wenn nun eine solche Röhre mit Gas von höherem Druck (etwa Atmosphärendruck) gefüllt wird, so geht die Elektrizität nicht durch, oder wenn die Spannung sehr groß ist, springen Funken über. Wenn der Druck aber nur einige Millimeter Quecksilber beträgt, bekommt man glänzende Lichterscheinungen. Die Lichterscheinung besteht darin, daß sich von der Anode, d. h. von dem Metallteile, durch den die positive Elektrizität zufließt, Licht durch fast die ganze Röhre verbreitet; nur an der Kathode tritt eine Lichterscheinung auf, die vom Anodenlicht durch einen dunklen Raum getrennt ist. Das Licht an der Kathode ist bei gewöhnlichen Geißlerschen Röhren kaum sichtbar. Wenn man aber in dem Rohr das Gas noch weit mehr verdünnt, so daß der Druck nur einen Bruchteil eines Millimeters ausmacht, dann ändern sich die Erscheinungen. Je weiter die Verdünnung fortschreitet, desto mehr zieht sich das Anodenlicht zurück und desto größer wird der dunkle Raum. Wenn man ein derartiges entsprechend evakuiertes Rohr benützt, so treten zwei neue Arten von Strahlen auf, die Kathodenstrahlen und die Kanalstrahlen.

Diese beiden Strahlen zeigen in vieler Beziehung Auffälliges. Speziell von den Eigenschaften der Kathodenstrahlen sind vor allem zwei hervorzuheben. Während die Lichtstrahlen von der Lichtquelle nach allen Richtungen ausgehen, tun dies die Kathodenstrahlen nicht: sie gehen von der Quelle, von der Kathode, nur senkrecht zur Oberfläche weg. Eine zweite Eigenschaft, welche die Kathodenstrahlen von gewöhnlichen Lichtstrahlen sehr augenfällig unterscheidet, ist die, daß sie vom Magnet abgelenkt werden.

Die Kathodenstrahlen sind keineswegs einfach, sondern zusammengesetzt, was aus ihrer verschiedenen Ablenkbarkeit durch Magneten hervorgeht. Die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen ist je nach ihrer Art graduell verschieden und beträgt $^1/_3$ bis $^1/_5$ der

---

1) Man muß die photographische Platte in die Vakuumröhre hineinstecken, weil die Kathodenstrahlen aus dieser nicht in erheblichem Maße herausgehen (Unterschied von Röntgenstrahlen!).

Geschwindigkeit des gewöhnlichen Lichtes. Man nimmt an, daß die Kathodenstrahlen die Bahnen äußerst kleiner Massenteilchen sind, welche von der Kathode mit ungeheurer Geschwindigkeit abgestoßen werden und eine negative elektrische Ladung mit sich führen; nach anderer Auffassung sind die Kathodenstrahlen nichts anderes als die negativen Elektronen (s. S. 10) selbst. Jedenfalls ist diese Art der Strahlung eine Art elektrischer Strömung.

Treffen diese Kathodenstrahlen (elektrisch geladene Massenteilchen, Elektronen) auf Metalle, so wird die kinetische Energie partiell in Wärme übergeführt und sie übertragen die elektrische Ladung ihrer Teilchen; einer auf diese Weise entstandenen elektrischen Abstoßung ist das Treiben der Flügelräder des Crookesschen Radiometers zuzuschreiben.

Wenn solche Elektronen als Kathodenstrahlen von der Kathode abgeschleudert werden und mit ungeheurer Geschwindigkeit auf einen festen Körper anprallen, so werden explosionsartig elektrische Wellen in den Raum ausgesandt, genau so wie ein Projektil Schallwellen erregt, wenn es auf eine feste Wand aufprallt. Diese elektrischen Wellen sind die Röntgenstrahlen oder X-Strahlen.

Röntgen machte (1895) die Entdeckung, daß da, wo die Kathodenstrahlen die Glaswand der Vakuumröhre oder eine Metallplatte treffen, eine dunkle Strahlenart sich bildet, welche man X-Strahlen oder Röntgenstrahlen nannte und welche feste Stoffe, wie Holz, Karton, Fleisch, leicht durchdringt, Knochen, Metalle (je nach ihrer Dichte) aber mehr oder weniger schwer; die X-Strahlen bringen Stoffe wie Baryumplatincyanür usw. zum Leuchten, entladen durch Erhöhung der Leitfähigkeit (Ionisieren) der Luft ein Elektroskop und wirken auf die photographische Platte. Die Röntgenstrahlen, welche von der durch die Kathodenstrahlen getroffenen Metallplatte usw. ausgesendet werden, sind (zum Unterschied von den Kathodenstrahlen) durch einen Magneten nicht ablenkbar und scheinen keine elektrische Ladung mit sich zu führen. Auch die Röntgenstrahlen sind aus verschiedenen Strahlenarten zusammengesetzt. Ihr Durchdringungsvermögen (resp. ihre Absorbierbarkeit) ist verschieden und hängt von der Geschwindigkeit ab, mit der die Kathodenstrahlen fortgeschleudert waren, sowie von der Elektrodenspannung. Je größer Spannung und Geschwindigkeit, desto größer die Durchdringungskraft.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Röntgenstrahlen ist gleich der des Lichtes und der elektrischen Wellen. Röntgenstrahlen werden als eine einzige Welle, als ein elektromagnetischer Impuls (Ätherimpuls) aufgefaßt. Sie unterscheiden sich vom Lichte dadurch,

daß sie von einem Körper weder reflektiert noch gebrochen werden; es ist auch nicht gelungen, bei den X-Strahlen eine Interferenz, Beugung oder Polarisation nachzuweisen.

Läßt man aber Röntgenstrahlen auf feste Körper, z. B. Metalle, auffallen, so senden die getroffenen Stellen wieder neuerdings Strahlen aus (Sekundärstrahlen), welche sich aus den verschiedensten Strahlengattungen (wie Röntgenstrahlen, Kathodenstrahlen, ultraviolettes Licht) zusammensetzen.

Außer den auf S. 458 erwähnten negativ elektrischen Strahlen (den Kathodenstrahlen) hat Goldstein eine besondere Art positiver Strahlen zuerst beobachtet, welche von der Anode einer Vakuumröhre ausgehen, die Kanalstrahlen. Diese Kanalstrahlen scheinen die Bahnen positiv geladener resp. mit positiven Elektronen verbundene Teilchen des in der Röhre enthaltenen Gases, welche sich mit großer Geschwindigkeit gegen die Kathode bewegen, zu sein.

Radioaktive Stoffe.[1])

Radioaktiv nennen wir alle Körper, die imstande sind, fortwährend eine Gruppe von Strahlen auszusenden, die man bis vor kurzem Becquerelstrahlen nannte. Diese Strahlen haben die Fähigkeit, die Luft elektrisch leitend zu machen, die photographische Platte zu schwärzen, Phosphoreszenz zu erregen und dünne Metallplatten zu durchdringen.

---

1) Literatur: Sklodowska-Curie, Recherches sur les Substances radioactives. 2. Aufl. Paris 1904. Dasselbe in deutscher Übersetzung (Die Wissenschaft, Heft 1) von W. Kaufmann. Braunschweig 1904. — J. Danne, Le Radium, sa preparation et ses propriétes. Paris 1904. Dasselbe in deutscher Übersetzung: Leipzig 1904. — E. Dorn, Über die von den radioaktiven Substanzen ausgesandte Emanation. Stuttgart 1901. — Eders Jahrbücher für Photographie. Halle a. S. — Giesel, Über radioaktive Substanzen und deren Strahlungen. 1902. — Köthner, Selbststrahlende Materie. 1900. — Dr. L. Freund, Grundriß der gesamten Radiotherapie. Wien 1903. — W. J. Hammer, Radium and other radio-active substances; Polonium, Actinium and Thorium. London und New York 1903. — Prof. Dr. Karl Hofmann, Die radioaktiven Stoffe nach dem neuesten Stande der wissenschaftlichen Erkenntnis. 2. Aufl. Leipzig 1904. — Jahrbuch für Radioaktivität und Elektronik. — H. Mayer, Die neueren Strahlungen. Mähr.-Ostrau 1904. — G. H. Niewenglowski, Le Radium. Paris 1904. — Ernst Ruhmer, Radium und andere radiaktive Substanzen. Berlin 1904. — Prof. G. C. Schmidt, Die Kathodenstrahlen. Braunschweig 1904. — Frederick Soddy, Die Entwicklung der Materie, enthüllt durch die Radioaktivität. Leipzig 1904. — Prof. Dr. J. J. Thomson, Elektrizität und Materie. Braunschweig 1904. — Karl Freiherr von Papius, Das Radium und die radioaktiven Stoffe. Berlin 1905. — Über Radioaktivität, Ionen, Elektronen siehe Augusto Righi, Die moderne Theorie der physikalischen Erscheinungen. Leipzig, J. A. Barth, 1905.

K. Schaum hält es erwünscht, eine einheitliche Definition des Begriffes „Radioaktivität“ zu schaffen; er schlägt vor, die Bezeichnung „radioaktiv“ nur auf Systeme anzuwenden, welche Ionen (Elektronen oder Gasionen) aussenden.[1] Frederik Soddy gibt folgende Definition: „Radioaktiv sind alle chemischen Individuen (eventuell auch Systeme von Stoffen), welche bei freiwilliger chemischer Zersetzung Ionen emittieren.“

Kurze Zeit nach der Entdeckung der Röntgenstrahlen machte H. Becquerel[2]) im Jahre 1896 die auffallende Beobachtung, daß metallisches Uran, seine Erze und Verbindungen[3]) dauernd Strahlen aussenden, welche Holz, Glas und selbst Metalle durchdringen, auf die photographische Platte einwirken und die Luft elektrisch leitend machen. Er beobachtete bereits, daß die Uransalze um so stärker aktiv sind, je größer ihr Urangehalt ist, und daß metallisches Uran stärker radioaktiv ist als seine Salze. Die Radioaktivität ist also eine Eigenschaft der Atome. Ein Jahr später fand Schmidt in Erlangen,[4]) daß auch Thor und seine Verbindungen[5]) radioaktiv sind, und im darauffolgenden Jahre 1898 untersuchte Frau Sklodowska Curie[6]) systematisch alle damals bekannten Elemente auf ihre radioaktiven Eigenschaften. Dagegen erwiesen sich gewisse Uran enthaltende Minerale (z. B. die Pechblende) stärker radioaktiv als das metallische Uran selbst. Die Radioaktivität der Pechblende konnte also weder vom Uran allein, noch von einem anderen damals bekannten Elemente herrühren, sondern mußte der Beimengung eines zurzeit noch unbekannten Elementes zugeschrieben werden, dessen Radioaktivität die des Urans um das viel 100fache übertrifft. Zur Auffindung dieses neuen Elementes

1) Vergl. Zeitschr. f. wiss. Phot. 1904. S. 285 und 1905. S. 410; Physik.-chem. Zentralbl. 1905. Bd. 2, S. 33 und 35.

2) Compt. rend. 1896. Bd. 122, mehrere Mitteilungen.

3) Henry Becquerel untersuchte die von gewissen Uransalzen freiwillig ausgesandten Strahlen. Gewisse Uransalze, und zwar solche, welche durch Bestrahlung stark phosphoreszierend wirken, senden in merklichem Betrage freiwillig Strahlen aus. Die größte Strahlungsintensität besitzt Kaliumuranylsulfat. Kaliumuranylchlorid und Ammoniumuranoxalat zeigten geringere Wirkung; käufliches Urannitrat ist deutlich lumineszent. Andere Salze (z. B. Phosphat und Uranoverbindungen) senden nicht merklich Lichtstrahlen aus, gleichviel, ob phosphoreszierend oder nicht. Bei Kaliumuranylsulfat ist die (vom nicht ermüdeten Auge beobachtete) Luminiszenz unmittelbar nach starker Beleuchtung nicht intensiver als nach langer Verdunkelung. Das Spektrum des ausgesandten Lichtes scheint dieselben Banden zu besitzen, welche das Phosphoreszenzspektrum charakterisieren. Die Intensität des Leuchtens ist ungefähr $^{1}/_{20000}$ von der eines Radiumpräparates, das 1000000 mal stärker elektrisch radioaktiv ist (Compt. rend. de l'Acad. des sciences; Chem. Zentralbl. 1904. Bd. 1, S. 563).

4) Wiedem. Annal. d. Physik u. Chemie. 1897. Bd. 65, S. 141.

5) Thoriumoxyd ist ein Hauptbestandteil der Auerschen Gasglühlichtstrümpfe.

6) Frau Curie, Über radioaktive Substanzen. Braunschweig 1904.

und zu seiner Isolierung aus der Pechblende arbeitete Frau Sklodowska Curie mit ihrem Manne, dem Physiker P. Curie; dieses Zusammenwirken zeitigte die Reihe bewunderungswürdiger Arbeiten, die schließlich zur Isolation des Radiums führte.

Dieses dem Baryum verwandte und durch ein besonderes Spektrum charakterisierte Element vom Atomgewicht ca. 225 wurde durch ein sehr mühevolles Fraktionierungsverfahren von Frau Curie in der Form von Salzen in minimalen Mengen aus dem Uranpecherz abgeschieden und es zeigte sich, daß das so gewonnene Radiumsalz die Wirkung des Uranerzes um das 10000fache übertraf.

Dieses Radium besitzt nun zunächst in hervorragendem Maße verwandte Eigenschaften wie die Röntgenstrahlen: die Strahlen durchdringen die verschiedensten Stoffe, wie Holz, Leder und selbst Metalle, die photographische Platte wird in hohem Maße beeinflußt, Stoffe wie Baryumplatincyanür, Sidotblende u. a. werden zum Leuchten gebracht, die Luft wird wie durch Röntgenstrahlen elektrisch leitend gemacht. Auch phosphoreszierten die Radiumpräparate meist sehr kräftig in den eigenen Strahlen.

Eine genaue Untersuchung der vom Radium ausgesandten Strahlung hat zu dem Ergebnisse geführt, daß die Strahlen nicht einheitlich, sondern verschiedenartiger Natur sind.

Das läßt sich folgendermaßen zeigen. Blendet man aus der von einem Radiumkörnchen nach allen Seiten ausgehenden Gesamtstrahlung ein Strahlenbündel aus, indem man es durch ein feines Loch in einer Bleiplatte fallen läßt, und schickt diesen Strahl zwischen den Polen eines Hufeisenmagneten oder zwischen zwei elektrisch geladenen Kondensatorplatten hindurch, so können wir das Strahlenbündel analytisch zerlegen. Die negativen, den Kathodenstrahlen entsprechenden Strahlen werden nach der einen Seite, die positiven, den Kanalstrahlen entsprechenden nach der anderen Seite abgelenkt, und ein unablenkbarer Rest zeigt, daß auch Röntgenstrahlen vom Radium ausgesendet werden. Nach dem Vorgehen von Rutherford werden heute ganz allgemein die positiv geladenen Strahlen α-Strahlen, die negativ geladenen β-Strahlen und die unablenkbaren γ-Strahlen genannt.[1]) Fig. 50, in welcher S und N die Pole eines starken Magneten, R das Radiumpräparat und die mit α, β und γ bezeichneten Linienkomplexe die durch den Magneten verschieden abgelenkten Bündel der α-, β- und γ-Strahlen darstellen.

---

1) Sprich Alpha-, Beta- und Gammastrahlen (bezeichnet nach den ersten Buchstaben des griechischen Alphabets).

Diese Strahlen können teilweise voneinander getrennt werden, indem man sich die Verschiedenheit ihrer Absorption durch Materie zu nutze macht, oder ein magnetisches oder elektrisches Feld anwendet. Die α-Strahlen[1]) werden außerordentlich leicht durch Materie aufgehalten, sie werden bereits durch ein Blatt Papier oder durch wenige Zentimeter Luft absorbiert. Die β-Strahlen sind durchdringender und vermögen einige Millimeter Aluminium zu durchdringen. Die γ-Strahlen besitzen eine außerordentliche Durchdringungskraft und ihre Anwesenheit kann noch nach Passieren von mehreren Zentimetern Blei oder 20 Zentimeter Eisen nachgewiesen werden.

Die α- und β-Strahlen unterscheiden sich von gewöhnlichem Licht, insofern ihr Weg durch die Wirkung eines Magneten oder durch ein elektrisches Feld abgelenkt wird. Die α-Strahlen werden selbst durch ein sehr starkes magnetisches Feld nur schwach abgelenkt. Die Ablenkungsrichtung ist entgegengesetzt derjenigen der β-Strahlen. Man fand, daß dieselben aus einem Schwarm materieller Teilchen bestehen, die eine positive Ladung tragen[2]) und mit einer Geschwindigkeit von etwa 30000 Kilometern pro Sekunde fortgeschleudert werden. Ihre Masse ist von derselben Größenordnung wie diejenige des Wasserstoffatoms, und wenn sie aus irgend einer bekannten Art von Materie bestehen, so bestehen sie wahrscheinlich entweder aus Wasserstoff- oder aus Heliumatomen. Die β-Strahlen werden leicht durch einen Magneten abgelenkt und man fand, daß sie mit Kathodenstrahlen identisch sind, welche durch eine elektrische Entladung in einer Vakuumröhre erzeugt werden. Die β-Strahlen bestehen aus einem Schwarm von Teilchen, die eine Ladung von negativer Elektrizität mit sich führen und mit einer Geschwindigkeit, die derjenigen des Lichtes nahekommt, fortgeschleudert werden. Diese Teilchen — oder Elektronen, wie sie benannt worden sind — sind die kleinsten Körper, die die Wissenschaft kennt (vergl. S. 85). Die γ-Strahlen andererseits werden von einem magnetischen Felde nicht abgelenkt. Die bisher erhaltenen Versuchsergebnisse drängen sehr stark zu dem Schluß, daß die γ-Strahlen eine Art sehr durchdringender Röntgenstrahlen sind. Von den Röntgenstrahlen glaubt man, daß sie elektromagnetische Einzelwellen sind, die entstehen, wenn die Kathodenstrahlenteilchen eine Wand treffen. Die γ-Strahlen dagegen scheinen in dem Momente der Ausstoßung der β-Partikel aus dem Radiumatom zu entstehen. Infolge der Plötzlichkeit, mit der das ausgestoßene Teilchen in Bewegung versetzt wird, wird eine sehr kurze Welle ausgesandt und infolge davon ist die Strahlung von durchdringenderem Charakter als die gewöhnlichen, in einer Vakuumröhre erzeugten Röntgenstrahlen.

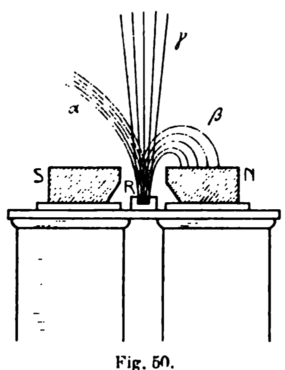


Fig. 50.
Verhalten der Radiumstrahlen unter dem Einfluß des Magneten.

Von diesen drei Strahlenarten sind die α-Strahlen bei weitem die wichtigsten, sowohl in Hinsicht der von ihnen ausgestrahlten Energie als auch bezüglich der Rolle,

1) Nach H. W. Bragg sollen die α-Strahlen des Radiums nicht einheitlich sein, sondern sich in mehrere, vielleicht vier Klassen, zerlegen lassen (Chem. Zentralbl. 1905. I, S. 141).

2) Nach neuerer Auffassung Soddys sollen die α-Strahlen hauptsächlich korpuskulare Strahlung sein, welche strahlende ungeladene Teilchen der Materie, aber ursprünglich keine Ionen seien (Zeitschr. f. wiss. Phot. 1905. S. 410).

[redacted]

die sie bei radioaktiven Vorgängen spielen. Man sieht, daß der größere Teil der Strahlungen der radioaktiven Substanzen körperlicher Natur ist und aus kleinen Teilchen besteht, die mit enormer Geschwindigkeit fortgeschleudert werden. Die Strahlen sind ihrer Art nach denjenigen sehr analog, die in einer Vakuumröhre erzeugt werden, wenn durch diese eine elektrische Entladung gesandt wird. Die β-Strahlen sind identisch mit den Kathodenstrahlen, die γ-Strahlen sind den Röntgenstrahlen ähnlich, während die α-Strahlen den von Goldstein entdeckten Kanalstrahlen gleichen. Von den radioaktiven Körpern werden jedoch die betreffenden Strahlen selbsttätig ausgesandt, ohne die Wirkung eines elektrischen Feldes und mit einer Geschwindigkeit, welche diejenige der entsprechenden fortgeschleuderten Teilchen in einer Vakuumröhre bei weitem übertrifft.

Es verhält sich also das Radium ähnlich wie eine vom elektrischen Strom durchflossene Röntgenröhre. Wie diese erzeugt es unaufhörlich Kathoden-, Kanal- und Röntgenstrahlen und sendet sie nach allen Seiten in den Raum. Wir müssen daher annehmen, daß im Radium unaufhörlich eine Scheidung der Elektrizitäten auftritt. Die dadurch erzeugten gewaltigen Spannungsdifferenzen reichen dazu aus, in der umgebenden Gashülle alle jene Erscheinungen hervorzurufen, die wir sonst selbst mit den größten Hilfsmitteln nur in ganz verdünnten Gasen erhalten können. Es ist merkwürdig, daß das Radium diese Strahlen freiwillig fortwährend ausschleudert, welche sich aus unbekannten Quellen immer aufs neue ergänzen, wobei das Radium keinen merklichen Gewichtsverlust erleidet.

Spätere Untersuchungen zeigten, daß die Radioaktivität eine spezifische Eigenschaft von chemischen Substanzen sein muß. Es wurde das Radium, das Polonium, das Aktinium, das Radiotellur usw. entdeckt,[1]) worauf wir nicht näher eingehen können.[2])

Das Bekanntwerden der Becquerel- oder Radiumstrahlen steigerte den Eifer im Suchen nach „selbststrahlenden" Substanzen und es stellten verschiedene Forscher die Existenz einer photographisch wirkenden Strahlung bei Zink usw. fest (s. S. 323); die meisten Forscher waren aber der Ansicht, daß die bei diesen Substanzen auf-

---

1) Über Becquerelstrahlen und die radioaktiven Substanzen gibt F. Giesel eine Darstellung der Entwicklung und des gegenwärtigen Standes unserer Kenntnis von den radioaktiven Stoffen. Er unterscheidet drei Gruppen von radioaktiven Stoffen: 1. solche, welche intensiv und konstant aktiv sind (Radium, Aktinium, ein dem Blei vergesellschaftetes Element); 2. solche, welche schwach und konstant aktiv sind (Uran und Thor oder neue, diesen beigemengte Elemente); 3. solche, welche ihre Aktivität mit der Zeit einbüßen (Polonium resp. Wismut, seltene Erden aus Uranmineralien, aktives Blei). (Chem. Zentralbl. 1902; Eders Jahrb. f. Phot. 1903. S. 420.)

2) Vergl. die populäre Schilderung in Börnstein und Marckwald, Sichtbare und unsichtbare Strahlen. 1905.

gefundenen Strahlungen auf sekundäre chemische Prozesse zurückzuführen sind, ohne daß man die spezifischen Becquerelstrahlen vor sich hätte.[1])

Die Radiumstrahlen besitzen, ebenso wie die Röntgen- und Kathodenstrahlen sowie ultraviolettes Licht, die Eigenschaft, die Luft, welche bekanntlich ein äußerst schlechter Leiter der Elektrizität ist, in begrenztem Maße durch Ionisieren leitend für die Elektrizität zu machen; Funkenentladungen eines Induktionsapparates oder einer Influenzmaschine werden stark beeinflußt. Diese Eigenschaft läßt sich leicht mittels eines Elektroskopes, Fig. 51, nachweisen. Ladet man ein Blattelektroskop mit Elektrizität, so spreizen sich die Blättchen auseinander und gehen dann nur sehr langsam (z. B. nach mehreren Minuten) durch langsame Entladung wieder zusammen. Befindet sich aber in der Nähe des Metallknopfes des Elektroskops ein radioaktiver Körper, welcher seinerseits mit der Erde in leitender Verbindung steht, so entladet sich das Elektroskop viel früher. Dieser Versuch führt schneller und zuverlässiger zum Nachweis der Becquerelstrahlen als die photographische Nachweisung mit Bromsilberplatten.

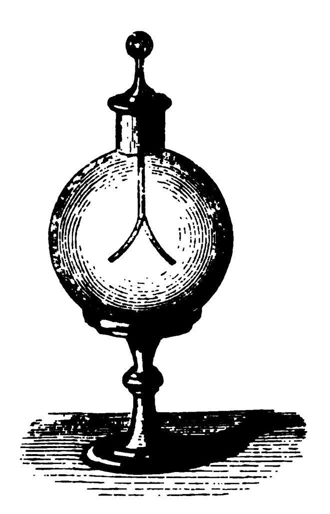


Fig. 51. Elektroskop.

Als Maß der Aktivität resp. der Änderung der Radioaktivität eines Stoffes dient die ionisierende Wirkung auf Gase, und die Abnahme derselben wird durch die sogenannte Halbierungskonstante, d. i. die Zeit, in der die ionisierende Wirkung auf den halben Wert sinkt, ausgedrückt.

Auch rufen Radiumstrahlen Entzündungen der Haut und andere physiologische Effekte auf den tierischen und menschlichen Organismus hervor.[2])

1) Über Metallstrahlen stellte Piltschikoff eingehende Untersuchungen an und schlägt vor, diese Strahlenarten „Moserstrahlen" zu nennen, da Moser im Jahre 1842 das Vorhandensein einer Strahlung, welche gewisse Metalle aussenden, beobachtet hatte. Er bestreitet die Ansicht, daß die Moserstrahlen Metalldämpfe oder Wassorstoffsuperoxyd seien, sondern vermutlich seien es subatomistische Gruppen, d. h. schwerer, langsam beweglicher Ionen. Piltschikoff bezeichnet als „positive Moserstrahlen" jene, welche Bromsilberplatten affizieren (entwicklungsfähig machen); zu ihnen gehören Mangan, Aluminium, Zink, Kadmium, Tellur, Selen, Eisen, Kobalt, Nickel, Bor, Blei, Antimon, Zinn, kolloidales Silber usw. „Negative Moserstrahlen" sollen das durch vorausgegangene Lichtwirkung zersetzte Bromsilber wiederherstellen (dazu gehört Osmium, Tantal), während Kupfer und Messing auf Bromsilber keinen Einfluß üben. In einer mit Phosphorpentoxyd getrockneten Luft senden die Metalle nur wenig Moserstrahlen aus, ebenso im Vakuum, dagegen wird in stark feuchter Luft die Strahlung vermehrt (Physik. Zeitschr. 1906. Bd. 7, S. 69).

2) Vergl. hierüber L. Freund, Grundriß der gesamten Radiotherapie für praktische Ärzte. Wien 1903.

Die Wirkung der Radiumstrahlen auf niedere Organismen wurde in letzter Zeit von mehreren Forschern untersucht. Georges Bohn, der mit Vorticellen (Glockentierchen), Asseln, Daphnien (Wasserfloh) und Anneliden (Ringelwurm) experimentierte, gibt an, daß Radiumstrahlen eine tonische Wirkung ausüben, indem sie rasch einen lethargischen Zustand herbeiführen, der dem der Lichtstarre analog sei. — Henry H. Dixon säete Kressensamen auf feuchten Sand und fand, daß die Keimlinge, die sich innerhalb eines Radius von etwa 2 cm von den 1 cm entfernten 5 mg Radiumbromid befanden, kleiner waren und auch etwas weniger und kürzere Wurzelhaare als die anderen entwickelten. Zusammen mit J. T. Wigham stellte er Versuche mit Bakterien an und fand, daß bei Bacillus pyocyaneus, B. typhosus, B. prodigiosus und B. anthracis, die in Agar kultiviert waren, die Strahlen des Radiumbromids eine deutliche Hemmung des Wachstums bewirkten. Viertägige Exposition in 4,5 mm Entfernung von 5 mg Radiumbromid scheint nicht ausreichend, die Bakterien zu töten, genügt aber, um ihr Wachstum aufzuheben. — Willcock (Cambridge) experimentierte mit Protisten und Süßwasserpolypen, diese befanden sich in Zellen, deren Wände behufs Verringerung der Strahlenabsorption aus Glimmer anstatt aus Glas bestanden, und das Radiumbromid war nur 4 mm von diesen Zellen entfernt. Es ergab sich folgendes: Aktinosphärium (eine Protozoë) mit ausgestreckten Pseudopodien bei Tageslicht der Einwirkung von 10 mg Radium auf 3 mm Entfernung ausgesetzt, zog die Pseudopodien nicht ein. In zwei Stunden war es aber tot und im Zerfall. Kontrolltiere waren unverändert.

Induzierte Radioaktivität. Jede Substanz, die sich einige Zeit in der Nähe eines radiumhaltigen Stoffes befindet, nimmt selbst alle Eigenschaften eines radioaktiven Körpers an. Herr und Frau Curie,[1]) die diese Erscheinung zuerst beobachteten, gaben ihr den Namen der induzierten Aktivität. Alle Räume nämlich, in denen sich das Radium längere Zeit befindet, werden von ihm induziert. Die Leitfähigkeit der Luft wird in diesen Zimmern teils durch induzierte Aktivität, teils durch Zerstreuung radioaktiven Staubes so groß, daß kein elektrostatischer Apparat mehr isoliert werden kann. Alle Gegenstände sind radioaktiv und wirken durch schwarzes Papier hindurch auf die photographische Platte. Ja, der Experimentator und seine Kleider selbst haben die Eigenschaften des Radiums angenommen.[2])

Wenn man über Radium oder Thoriumpräparate einen Luftstrom sendet, so wird er selbst radioaktiv. Die Sache verhält sich nach den Untersuchungen von Rutherford genau so, wie wenn man der Luft ein radioaktives Gas beimengen würde. Man nennt das Ding, welches sich der Luft beimischt, Emanation. Die Emanation diffundiert wie ein Gas. Sie kann auch wie ein Gas durch Abkühlung kondensiert werden. Man hat ferner untersucht, wie sich die Emanation gegen chemische Reagentien verhält; sie wurde dadurch nicht verändert. Also verhält sich die Emanation wie ein chemisch indifferentes Gas, wie ein Gas der Argonreihe, soweit die Versuche bisher ein Urteil gestatten.

---

1) Compt. rend. 1899. Bd. 129, S. 714.

2) H. Riesenfeld, Chemiker-Zeitung. 1904. Nr. 44.

Radioaktive Substanzen machen also die Luft selbst radioaktiv. Diese Wirkung äußert sich aber nicht nur der Luft gegenüber, sondern jeder beliebige Körper, welcher mit einem radioaktiven Körper direkt oder durch Vermittlung von Gasen in Berührung kommt, wird selbst radioaktiv; verschiedenartige Körper werden unter gleichen Bedingungen ungefähr in dem gleichem Maße radioaktiv. Diese Radioaktivität, die auf andere Substanzen übertragen wird, nennt man induzierte Radioaktivität. Besonders negativ elektrisch geladene Substanzen werden stark induziert. Diese induzierte Radiaktivität verhält sich wie ein Stoff. Wenn ein Platindraht radioaktiv gemacht wurde und man wischt ihn mit Watte ab, so wird die Watte radioaktiv. Auch durch Salzsäure kann die Radioaktivität vom Platindraht weggelöst werden. Die induzierte Aktivität ist im allgemeinen nicht haltbar. Sie verschwindet nach kurzer Zeit, je nach Umständen in einigen Stunden oder Tagen. Ob sie länger oder kürzer hält, hängt zum Teil von der Natur des Stoffes ab, auf dem sie erzeugt wurde. So ist nachgewiesen, daß z. B. induziert aktiviertes Paraffin sehr lange die Aktivität beibehält. Die Dauer hängt aber insbesondere auch von dem radioaktiven Material ab, mit dem die induzierte Aktivität erregt wurde. Es ist nachgewiesen, daß z. B. die mit Thorium induzierte Aktivität viel länger andauert als die durch das Radium erregte. Auch in Lösungen treten Übertragungen der Radiaktivität auf.

Die emanationshaltige Luft gibt Spektrallinien, welche ein nicht bekanntes Element anzeigen, und ferner hat Ramsay in London gefunden, daß die Emanation allmählich in Helium übergeht. Wenn man durch Radium aktivierte Luft einschließt, verliert sie allmählich die radioaktiven Eigenschaften. Dann gibt aber die Röhre, in welcher die Luft eingeschlossen war, ein Heliumspektrum. Es verwandelt sich also das Radium zuerst in Emanation und diese in Helium.

Man hat gerade in den uranhaltigen Mineralien immer Helium gefunden; das deutete darauf hin, daß zwischen Uran, Radium und Helium ein näherer Zusammenhang besteht. Das steht mit der Annahme im Einklang, daß das Radium sich allmählich zersetzt und daß dabei Helium gebildet wird, und dies erklärt auch eine früher rätselhafte Sache: Wenn Radiumchlorid aufgelöst wird und dann wieder auskristallisiert, so sind die erhaltenen Kristalle sehr wenig radioaktiv, dagegen ist das Wasser, das abdestilliert wird, stark radioaktiv. Die Kristalle sind um so weniger radioaktiv, in je mehr Wasser sie gelöst waren. Wenn man dann die Kristalle aufbewahrt, so nimmt die Radioaktivität zu und nach etwa einem Monate hat sie sich bis zu einem Grenzwerte erhöht; das Radium hat sich erholt. Wenn man nun annimmt, daß sich das Radium fortwährend in einen anderen Stoff umwandelt, z. B. in Emanation, und daß dieser viel radioaktiver ist als das Radium selbst, dann steht die Sache so: Das gewöhnliche Radium enthält Emanation und verdankt seine hohe Radioaktivität dem Gehalt an Emanation. Löst man es in Wasser auf und läßt das Radium wieder ausscheiden, so bleibt die Emanation in der Hauptsache im Wasser und das Radium zeigt seine eigene viel geringere Radioaktivität. Bewahrt man es auf, so nimmt seine Radioaktivität infolge der Neubildung von Emanation wieder zu. Diese Auffassung wurde insbesondere angebahnt durch die schönen Arbeiten von Rutherford in Montreal. Diese haben merkwürdige Resultate ergeben. Thorium ist ein Körper von ziemlich schwacher Radioaktivität. Wenn man aus seinen Lösungen Thoriumhydroxyd mit Ammoniak ausfällt, so bekommt man einen Niederschlag, der weniger radioaktiv ist als das ursprüngliche Thorium. Der sehr geringe Rest, der nicht ausgefällt wurde, ist 1000 mal stärker radioaktiv als das ursprüngliche Thorium. Durch Wiederholung des Prozesses kann man das ausfallende Thorium in seiner Radioaktivität so weit vermindern, daß sie nur ein Viertel des Anfangswertes beträgt.

[redacted]

Dieses inaktiver gewordene Thorium nimmt die ursprüngliche Aktivität allmählich wieder an. Das stark radioaktive Thorium, welches in der Lösung geblieben ist und von Rutherford Thorium X genannt wird, verliert mit der Zeit seine hohe Radioaktivität völlig. Das Thorium X zeigt chemisch dieselben Reaktionen wie gewöhnliches Thorium. Rutherford faßt die Sache so auf, daß das gewöhnliche Thorium aus dem eigentlichen Thorium und dem daraus durch eine Umwandlung entstehenden Thorium X besteht; letzteres ist viel stärker radioaktiv. Wenn man die Fällung mit Ammoniak macht, so fällt das eigentliche Thorium aus und das Thorium X bleibt gelöst. Wenn man dann das eigentliche Thorium aufbewahrt, so tritt teilweise eine Umwandlung in Thorium X ein bis zu einem Gleichgewichte, wodurch die Radioaktivität steigt. Das Inaktivwerden des Thoriums X ist auf eine Umwandlung in einen dritten Stoff, das inaktive Thorium Y, zurückzuführen, während ein zweites Umwandlungsprodukt, nämlich die Emanation, entweicht.

Das möglichst inaktiv gemachte (eigentliche) Thorium unterscheidet sich vom gewöhnlichen Thorium dadurch, daß es fast nur α-Strahlen aussendet und keine Emanation gibt; das gewöhnliche Thorium sendet α- und β-Strahlen aus und gibt eine Emanation. Eine Reihe von Beobachtungen deutet also darauf hin, daß es sich da um eine chemische Umwandlung handelt. Als eines der Produkte der chemischen Umwandlung können auch die Elektronen angesehen werden. Denn die β-Strahlen betrachtet man als wesensgleich mit den Kathodenstrahlen; sie bestehen also aus materiellen Teilchen, den Elektronen. In dieser Form wird also bei der radiaktiven Strahlung eine kleine Menge Materie vollständig abgespalten. Wir haben demgemäß bei Radium zunächst eine Abspaltung von Elektronen und Emanation. Wenn man so die Energieentwicklung auf eine chemische Umwandlung zurückführt, so bleibt doch die Tatsache bestehen, daß das eine Energieentwicklung von ganz anderer Ordnung ist als die gewöhnlicher chemischer Reaktionen. Ein Gramm Radium gibt in einem Tage 100 mal 24, also rund über 2000 Kalorien. Dabei ist an dem Radium keine Veränderung weder im Gewicht noch in der chemischen Zusammensetzung nachweisbar. Man kann nicht annehmen, daß sich mehr als ein Zehntel Milligramm umgewandelt hat, denn sonst müßte dies konstatiert werden können. Die 2000 Kalorien sind also äußerstenfalls durch Umwandlung von 0,1 mg entstanden. Die Umwandlung von einem Gramm Radium gibt daher über 20 Millionen Kalorien. Nun betrachten wir gewöhnliche chemische Reaktionen. Die größte Wärmeentwicklung tritt wohl bei der Verbrennung von Wasserstoff auf; da bekommen wir bei Vereinigung von 1 g Wasserstoff mit 8 g Sauerstoff, also bei der Umwandlung von 9 g rund 70000 Kalorien. Ein Gramm Substanz gibt in dem einen Falle rund 8000 Kalorien, in dem anderen über 20 Millionen.

Nach P. Curie und A. Debierne[1]) ist die durch Radiumsalze induzierte Radioaktivität am stärksten bei Anwendung wässeriger Lösungen der Radiumsalze, ferner unabhängig von der Natur der induzierten Körper, dem Druck und der Natur des umgebenden Gases. Die induzierte Strahlung besteht, wie die direkte, aus einem ablenkbaren und einem nicht ablenkbaren Teil. Im Lichte phosphoreszierende Körper leuchten auch durch induzierte Strahlung, besonders Schwefelzink.

Aktives Radiumsalz hat nicht nur die Eigenschaft, auf eine z. B. mit Bleiblech bedeckte photographische Platte direkt einzuwirken, sondern auch indirekt, indem es

1) Compt. rend. 1901; Beibl. z. d. Annal. d. Physik. 1902. S. 603; Eders Jahrb. f. Phot. 1903. S. 424.

Metalle, die von den Radiumstrahlen getroffen werden, zum selbständigen Strahlen anregt (Becquerel).[1])

Verbreitung radioaktiver Stoffe.[2]) Größerer Radiumgehalt ist bisher nur in uran- und thoriumhaltigen Erzen nachgewiesen worden.[3]) Und zwar kamen für die technische Gewinnung des teuren Elementes ausschließlich die Uranpecherze von Joachimsthal in Böhmen in Betracht. Nun ist aber der Verkauf Joachimsthaler Uranerze von der österreichischen Regierung gesperrt worden, indem sie verbot, mehr als 50 kg an Private abzugeben. Es ist daher von größtem Interesse, neue Radiumquellen zu erschließen. Kürzlich drang aus Nordamerika die Kunde herüber, daß in den Vereinigten Staaten ein Radiumlager erschlossen wurde, auch im Morreau-Departement bei Antin in Frankreich sollen radiumhaltige Uranerzlager gefunden worden sein.

In Stoffen, die weder Uran noch Thorium enthalten, hatte Frau Curie im Anfange ihrer Untersuchung keine Radioaktivität feststellen können. Im Laufe der Jahre sind aber die Methoden zur Prüfung auf Radioaktivität so verbessert worden, daß wir heute gerade zu der entgegengesetzten Ansicht gekommen sind und behaupten können, daß die Radioaktivität eine ganz allgemein verbreitete Eigenschaft ist, wenn auch die in Betracht kommenden Strahlungsintensitäten mehrere 1000 Male schwächer sind als die des Urans. So hat z. B. Strutt[4]) gefunden, daß fast alle Metalle und vor allem das Quecksilber Strahlen aussenden, die die Leitfähigkeit der Luft erhöhen. Ganz neuerdings ist Elster und Geitel[5]) der Nachweis gelungen, daß auch gewöhnliche Ackererde und viele Tonarten Spuren radioaktiver Substanzen enthalten. Ja, sie konnten sogar nachweisen, daß die aktive Substanz im Erdboden Radium sei, und Knett wies Radium in den Karlsbader Thermen nach.[6]) Man suchte die Heilwirkung gewisser Wässer auf Radioaktivität zurückzuführen, weil in den Ablagerungen von

---

1) Compt. rend. 1901.

2) Riesenfeld. Chemiker-Zeitung. 1904. Nr. 44.

3) F. Kolbeck und P. Uhlich wiesen bei 25 verschiedenen Mineralien (bezw. verschiedenen Vorkommen gleicher Substanzen) Radioaktivität nach der photographischen Methode nach; die betreffenden Mineralien sind größtenteils sehr selten vorkommende Thor- und Uranverbindungen (Zentralbl. f. Min. 1904. S. 206; Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 50. S. 617).

4) Philos. Magazin. 1903. Bd. 5, S. 680; Nature. 1903. Bd. 67, S. 369, 439.

5) Physik. Zeitschr. 1901. Bd. 1. S. 11.

6) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. IIa. 1904. Bd. 113, S. 753.

[redacted]

heißen Quellen (Nauheim, Baden-Baden, Badgastein, Pistyan, Karlsbad usw.) sowie im vulkanischen Fangoschlamm Spuren radioaktiver Substanzen nachgewiesen wurden.

J. Elster und Geitel stellten Versuche über die Schirmwirkung des Steinsalzes gegen die allgemein auf der Erde verbreiteten Becquerelstrahlen an. Sie fanden, daß das Steinsalz die ionisierenden Strahlen abhält und Apparate, welche in Steinsalzplatten eingeschlossen sind, zu Untersuchung derartiger Phänomene geeignet sind. In Salzbergwerken sind nur ganz geringe Emanationen vorhanden.[1])

N-Strahlen. Blondlot beschrieb 1903 neue Strahlenarten unter dem Namen „N-Strahlen“, welche jedoch keine photographische Wirkung ausüben. Ihre Existenz ist jedoch mehr als zweifelhaft, weshalb wir hier nicht näher darauf eingehen.[2])

---

1) Physik. Zeitschr. 1905. Bd. 6, S. 733.

2) Prof. R. Blondlot, Rayons „N“. Paris 1904. — Hans Mayer, Blondlots N-Strahlen. Mähr. Ostrau 1904. — Vergl. ferner Eders Jahrb. f. Phot. 1904 u. ff.

ZWEIUNDDREISSIGSTES KAPITEL.

CHEMISCHE WIRKUNGEN DER KATHODEN-, KANAL-, RÖNTGEN- UND RADIUMSTRAHLEN.

Die Wirkungen der Kathoden-, Röntgen- und Radiumstrahlen auf photographische Bromsilberplatten mit Hervorrufung sind sehr starke, der Effekt ist, soweit man bis jetzt diese photochemischen Prozesse verfolgen konnte, im großen und ganzen sehr ähnlich den Wirkungen des gewöhnlichen Lichtes, wenn auch kleine Abweichungen sich hier und da geltend machen und schwerlich völlige Identität des chemischen Reaktionsmechanismus in beiden Fällen vorhanden ist.

Im allgemeinen üben aber die Kathoden-, Röntgen- und Radiumstrahlen auf die meisten lichtempfindlichen Substanzen weit geringere Wirkungen als gewöhnliches Tageslicht aus, so daß der Nachweis einer solchen Wirkung in vielen Fällen schwierig ist.

Chemische Wirkungen von Kathodenstrahlen.

Läßt man Kathodenstrahlen auf Quecksilberchlorid, Eisenchlorid, Silberchlorid, -bromid oder -jodid fallen, so machen sich Reduktionserscheinungen bemerklich und es entstehen Chlorüre oder Subchloride (Subbromide usw.); Merkurisulfat wird zu Merkurosulfat, Kupferoxyd zu Kupfer reduziert (G. C. Schmidt).[1]) Wasserhaltiges Ätzkali entwickelt unter dem Einflusse der Kathodenstrahlen reichlich Knallgas mit einem Überschuß von Sauerstoff und zwar üben die Kathodenstrahlen außer ihrer elektrolytischen Wirkung noch eine andere dissoziierende Wirkung aus auf Kosten ihrer kinetischen Energie (Bose).[2])

Diese Erscheinungen lassen sich nach der Elektronentheorie folgendermaßen erklären: Treffen die negativ elektrisch geladenen Elektronen z. B. auf Chlorsilber,

---

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1902. S. 30; Schmidt, Die Kathodenstrahlen. 1904. Seite 98.

2) Physik. Zeitschr. 1904. Bd. 5, S. 210; Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 53, S. 125; Zeitschr. f. wiss. Phot. 1904. S. 223.

welches (spurenweise dissoziiert) aus einem positiv geladenen Silber- und einem negativ geladenen Chloratom besteht, so gibt das negative Elektron seine Ladung an das positiv geladene Silberion ab und es entsteht metallisches Silber resp. Silbersubchlorid.[1])

Alkalichloride oder Bromide verändern in den Kathodenstrahlen die Farbe: Chlornatrium wird braun, Chlorkalium violett, Bromkalium blau; man nennt diese Farben „Nachfarben" (E. Becquerel, Goldstein, Wiedemann, Elster und Geitel u. a.).

Als Ursache der Färbungen, die eine Reihe anorganischer Salze unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen erleiden, nahm Wiedemann Zersetzung der Salze und Bildung von Subhaloiden an, wobei das Halogen in den Gasraum entweiche. Elster, Geitel und Giesel modifizierten diese Theorie dahin, daß das in Freiheit gesetzte Metall als feste Lösung mit dem Salz die Färbung verursache. Bei stark gekühltem Chlorammonium tritt eine grüngelbe Nachfarbe auf, die indessen schnell bei Zimmertemperatur verschwindet. Bromammonium wird gelbbraun. Jodammonium bis olivbraun, Schwefelkohlenstoff entzieht ihm kein Jod und selbst im zugeschmolzenen Rohr schwindet die Färbung im Tageslicht. Fluorammonium wird tiefblau, Bifluorid blaßblau. Von organischen Substanzen färben sich: Tetramethylammoniumchlorid zitronengelb, Tetraäthylammoniumchlorid rosa, das entsprechende Bromid schwefelfarben, Hydrazinchlorhydrat kräftig gelb usw. Doch nicht nur Salze, sondern auch substituierte Grenzkohlenwasserstoffe ($CHBr_3$ = zitronengelb), substituierte Säuren (Chloressigsäure = hellchlorfarben) usw. geben Nachfarben. Unbeeinflußt bleiben die entsprechenden nicht substituierten Substanzen. Daraus wird mit Recht zu schließen sein, daß in jenen Verbindungen und den anorganischen Ammoniumsalzen die beobachteten Nachfarben durch die Haloide bedingt sind.[2]) — Auch Bose[3]) faßt die färbende Wirkung der Kathodenstrahlen auf Kochsalz als Dissoziation des Haloides auf.

Über die durch Kathodenstrahlen erzeugten Nachfarben von Salzen hat Prof. Goldstein in Berlin interessante Versuche angestellt. Viele Substanzen, die in den Kathodenstrahlen zunächst farblos bleiben, nehmen nach dem Glühen oder Schmelzen lebhafte Nachfarben an, sobald sie nach dem Erkalten Kathodenstrahlen, ultraviolettem Lichte oder Radiumstrahlen ausgesetzt werden. So wird beispielsweise Kaliumsulfat grün, Natriumsulfat bläulich-dunkelgrau usw. Sehr kleine Zusätze anderer Salze ändern jedoch diese Färbung. Kaliumsulfat mit wenig Natriumchlorid zusammengeschmolzen nimmt violette Nachfarben an, mit etwas Kaliumphosphat dagegen fleischfarbene. Die grüne Nachfarbe des besten käuflichen Kaliumsulfats beruht auf der Anwesenheit kleiner Mengen Kaliumkarbonats, wozu schon $^1/_{25000}$ hinreicht. Die Wirkung entfaltet sich erst durch Glühen oder Schmelzen. Die Kathoden- und Radiumstrahlen können also als Hilfsmittel der chemischen Analyse benutzt werden. Es können damit noch kräftige Reaktionen erzielt werden, wo die gewöhnlichen chemischen Methoden versagen.[4])

---

1) G. C. Schmidt, Die Kathodenstrahlen. 1904. S. 98; Schaum (Zeitschr. f. wissensch. Phot. 1904. S. 209).

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 36, S. 1976; Chem. Zentralbl. 1903. Bd. 2, S. 322.

3) Physik. Zeitschr. 1904. Bd. 5, S. 210.

4) Verhandl. d. Ges. deutsch. Naturforscher u. Ärzte, 73. Verh., 2. Teil, 1. Hälfte, S. 44; Chem. Zentralbl. 1902. S. 399.

Chemische Wirkungen von Röntgenstrahlen.

Röntgenstrahlen wirken auf Bromsilbergelatineplatten in sehr hohem Grade ein. Man kann die Wirkung der gewöhnlichen Lichtstrahlen hierbei leicht ausschalten, wenn man die Bromsilberplatten in schwarzes Papier oder in Karton- oder Holzkassetten einschließt, welche gegenüber gewöhnlichem Lichte ganz undurchlässig sind, jedoch von Röntgenstrahlen mit Leichtigkeit durchdrungen werden. Röntgenstrahlen durchsetzen viele Lagen von Bromsilberpapier mit Leichtigkeit, weshalb man mehrere Bromsilberpapierbilder bei einer einzigen Röntgenaufnahme machen kann; ähnlich verhalten sich Films; Glasplatten setzen jedoch dem Durchdringen der Röntgenstrahlen viel Widerstand entgegen, weshalb man immer die Schichtseite (niemals die Glasplattenrückwand) der Röntgenstrahlenquelle zuwenden darf.

Die Absorption der Röntgenstrahlen in Bleiglas ist eine sehr starke, in gewöhnlichem Glas eine mittlere, in Zelluloid fast null; der Diamant sowie Kohle werden von Röntgenstrahlen leicht durchdrungen; dichte Metalle (Schwermetalle) sind entsprechend ihrer Dichte wenig oder nicht für Röntgenstrahlen durchlässig, dagegen lassen Wasser, Alkohol, auch Lösungen, welche intensiv schwarz mit organischen Farbstoffen (inklusive Ruß) gefärbt sind, die Röntgenstrahlen passieren. Es ist also nicht schwer, Röntgenstrahlen vom Lichte zu trennen.

So sehr empfindlich die Bromsilbergelatine gegen Röntgenstrahlen sich erweist, um so geringer ist die Empfindlichkeit der nassen Kollodiumplatten gegen diese Strahlungen.

Eder und Valenta hatten bei ihren Studien über Röntgenphotographie den wesentlichen Unterschied gefunden, daß X-Strahlen, welche auf Bromsilber stark wirkten, auf Kollodiumplatten keine merkliche Wirkung hervorbrachten.[1]) Nach ihren neuen Versuchen mit modernen Röntgenröhren von großer Wirksamkeit fanden sie jedoch eine schwache photographische Wirksamkeit der X-Strahlen auf nasses Jodbromkollodium mit saurem Eisenvitriol-Entwickler, wenn die Bestrahlung etwa 100mal stärker war, als man bei Anwendung von Bromsilbergelatine benötigt. — Gegen Bromwasser oder Chromsäure verhält sich das latente X-Strahlenbild (Röntgenbild) auf Bromsilbergelatine genau so wie ein gewöhnliches Lichtbild, d. h. es wird zerstört.[2])

---

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1896. S. 460.

2) Eder und Valenta (Jahrb. f. Phot. 1903. S. 418; Phot. Korresp. 1902. S. 624).

Frida Hausmann untersuchte die Beziehungen zwischen der chemischen Wirkung der aus einer Röntgenröhre austretenden Strahlung zur Wirkung des Lichtes auf dieselbe Bromsilbergelatine.[1]) Bei Belichtung mit Auerlicht trat das Maximum der Wirkung schon nach 10 Sekunden ein; von hier ab bis zu 1 Stunde ging die Silbermenge stark zurück (Solarisation), bei längerer Exposition (1 bis 8 Stunden) sank sie dann nur noch langsam. Im Tageslicht und im Sonnenlicht wurde das Maximum schon innerhalb der ersten Sekunde erreicht. Bei Röntgenstrahlen steigt die Wirkung mit wachsender Expositionsdauer anfangs schnell, dann mit abnehmender Geschwindigkeit zu einem Maximum, das schon bei 10 Minuten erreicht wird; eine deutliche Abnahme bei noch längerer Exposition findet aber nicht statt (es treten also mit Röntgenstrahlen keine Solarisationsphänomene ein, welche Angabe aber nach Schaum[2]) nicht unter allen Umständen als richtig gelten kann).

Schaum sowie R. Luther und W. Uschkoff[3]) fanden, daß bindemittelfreies Bromsilber durch Röntgenstrahlen ein entwicklungsfähiges Bild gibt. — Bestrahlt man Bromsilbergelatinepapier mit Röntgenstrahlen ziemlich lange, aber noch nicht bis zum Sichtbarwerden des Bildes und belichtet dann das ganze Papier mit diffusem Tageslicht, so treten stets die röntgenbestrahlten Stellen etwas dunkler hervor. Es kann also das Röntgenbild gewissermaßen durch Tageslicht hervorgerufen werden; das Umgekehrte gelingt nicht, die Röntgenstrahlen wirken also anders als Licht und befördern die direkte photographische Schwärzung des Bromsilbers am Lichte. Wird Bromsilbergelatine mit Röntgenstrahlen vorbelichtet, dann gewöhnlichem Lichte ausgesetzt und photographisch hervorgerufen, so schwärzen sich diese Stellen weniger im Hervorrufer als diejenigen, die nur vom gewöhnlichen Lichte getroffen waren. Die Wirkung der Röntgenstrahlen auf Bromsilbergelatine dürfte demzufolge in gewisser Richtung verschieden von derjenigen des gewöhnlichen Lichtes sein.

---

1) Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. 1901. Bd. 5, S. 89 bis 115.

2) Die Einwirkung von Röntgenstrahlen auf bindemittelfreies Bromsilber erscheint in gewisser Hinsicht bemerkenswert. Das bindemittelfreie Bromsilber wird nicht nur auf Glas, sondern auch auf metallischer Unterlage (Platinblech) durch Röntgenstrahlen entwicklungsfähig gemacht; die Röntgenstrahlen bringen demnach schon an und für sich — also nicht etwa lediglich durch eine Fluoreszenzerregung der Unterlage oder des Bindemittels, wie bisweilen angenommen wurde — eine Veränderung des Bromsilbers hervor. Nach 80 Minuten langer Einwirkung der Röntgenstrahlen auf bindemittelfreies Bromsilber konnte Schaum Solarisation feststellen, welche an Trockenplatten von Fr. Hausmann nicht beobachtet worden war. (Eders Jahrb. f. Phot. 1904. S. 77.)

3) Luther und Uschkoff (Physik. Zeitschr. 1903. S. 867).

Über die Wirkung von Röntgenstrahlen auf Jodoform usw., bei welchen Licht, Wärme, Radium- und Röntgenstrahlen ganz ähnliche chemische Prozesse auslösen, s. S. 26, 353 und 476.

Chemische Wirkungen von Kanalstrahlen.

Auch die Kanalstrahlen (s. S. 459) üben chemische Wirkungen aus, wie insbesondere G. C. Schmidt[1]) zeigte. Diese Strahlen führen eine positiv elektrische Ladung, also eine den Kathodenstrahlen entgegengesetzte (W. Wien).[2]) Demzufolge schien es nicht ausgeschlossen, daß die Kanalstrahlen auch in chemischer Hinsicht sich den Kathodenstrahlen entgegengesetzt verhalten und oxydierend wirken. Diese Annahme hat sich nicht bestätigt, vielmehr wirken die Kanalstrahlen zunächst nur chemisch zersetzend; ob darauf eine Oxydation oder Reduktion erfolgt, hängt von der Verbindung ab.

Kupfer oxydiert unter dem Einfluß der Kanalstrahlen bei Gegenwart von Sauerstoff rasch zu Kupferoxydul (Wehnelt),[3]) jedoch ist diese Oxydation eine indirekte, indem der Sauerstoff in Atome gespalten wird, welche dann eine kräftigere Oxydation ausüben als gewöhnlicher Sauerstoff. In ähnlicher Weise werden beim Kadmium, Aluminium und Zink durch Kanalstrahlen die Oxydationen befördert (G. C. Schmidt). Quecksilberchlorid in einer Wasserstoffatmosphäre, sowie Eisenchlorid in Wasserstoff werden zu Chlorür reduziert, wobei nach Schmidt auch in diesem Falle ein Zerfall des Wasserstoffes in seine Atome stattfinden soll, welche sekundär die Reduktion herbeiführen. In einer Sauerstoffatmosphäre wird Eisenchlorid durch Kanalstrahlen nicht reduziert.

Chemische Wirkungen von Radiumstrahlen.

Die Wirkungen der Radium- und Röntgenstrahlen auf chemische Verbindungen sind in gewisser Beziehung ähnliche, da die beiden Strahlen (wie oben erwähnt) in nahen Beziehungen zueinander stehen.

Radiumstrahlen können also chemische Wirkungen hervorbringen, wie zuerst Herr und Frau Curie zeigten.[4]) Es färben sich gewisse Glasarten, in welchen Radiumpräparate längere Zeit aufbewahrt wurden, braun oder violett (Analogie mit Lichtwirkung s. S. 119).

---

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1903. S. 64; Zeitschr. f. physik. Chemie. 1905. S. 248.
2) Annal. d. Physik. 1898. Bd. 65, S. 446.
3) Ibid. 1899. Bd. 67, S. 425.
4) Curie, Recherches sur les substances radioactives. 1904. S. 108.

Die Strahlungen der radioaktiven Substanzen ozoniieren die Luft (Curie,[1]) Giesel),[2]) färben (ähnlich wie Kathodenstrahlen) die Haloidsalze der Alkalimetalle (Chlornatrium, Chlorkalium) dunkel (Giesel); weißer Phosphor wird in roten durch Radiumstrahlen umgewandelt (Becquerel).

Bergen Davis und C. W. Edwards[3]) versuchten die chemische Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff unter der Einwirkung von Radiumstrahlen und beobachteten eine kräftige Bildung von Wasser (H_2O) aus Wasserstoff und Sauerstoff.[4])

Dagegen wirken Radiumstrahlen nach Jorissen und Ringer auf Chlorknallgas nicht ein.[5])

G. Bellini und M. Vaccari studierten die chemischen Wirkungen des Radiums und erwähnen einige chemische Wirkungen desselben, die in den Monographien von H. Becquerel und von Mme. Curie nicht ausgeführt sind. Zu ihren eigenen Versuchen werden die Wirkungen des Phosporeszenzlichtes, aber damit auch die sämtlicher α- und der ablenkbarsten β-Strahlen ausgeschaltet. — Die mit den β-Strahlen des Radiums identischen Kathodenstrahlen und die mit den X-Strahlen identischen γ-Strahlen bewirken dauernde Farbänderungen des Glases, die den Goldsteinschen Kanalstrahlen vergleichbaren α-Strahlen bewirken Luminiszenz, aber keine dauernde Färbung. — Die γ-Strahlen bewirken stärkste Färbung, die β-Strahlen wirken physikalisch und chemisch nur schwach. Pellini und Vaccari hatten ihr Radium in eine Glasröhre eingeschlossen, die mit Aluminiumfolie umwickelt war und in einer zweiten Glasröhre steckt. Aus der Lage und Verschiedenheit der Verfärbung des Glases zogen sie ihre Schlüsse. Ferner studierten sie folgende Reaktionen, die vom Licht und durch Radiumsalze hervorgerufen werden: 1. Oxydation von Jodwasserstoff; das Radiumsalz wirkt ziemlich energisch. 2. Zersetzung von Alkyljodiden; das Licht wirkt stärker als Radiumsalze. 3. Oxalsäure gemischt mit Uranylnitratlösungen, die unter dem Einfluß des Lichtes CO_2 entwickeln, reagieren im Dunkeln unter dem Einfluß von Radiumstrahlen nicht, dasselbe gilt für Nitroprussidnatrium und Eisenchlorid. 4. Die Chlorknallgasreaktion nach Bunsen-Roscoe findet unter dem Einfluß der Radiumstrahlen nicht statt. Die Expositionszeiten betragen mehrere Tage. Die Radiumstrahlen zeigen nur die Reaktionen der ultra-

1) Compt. rend. 1899.
2) Verhandl. d. deutsch. physik. Gesellsch. 1900.
3) Chem. Zentralbl. 1905. Bd. I, Nr. 21, S. 1489.
4) Journ. Soc. Chem. Ind. Bd. 24, S. 266.
5) Jorissen und Ringer (Chem. Zentralbl. 1905. I, S. 501).

violetten und Röntgenstrahlen; außerdem scheinen sie Oxydationsprozesse zu beschleunigen.[1])

Radiumstrahlen scheiden unter gewissen Bedingungen aus Silbernitratlösung eine geringe Menge metallischen Silbers ab (Schaum).[2])

Die Einwirkung von Radiumstrahlen auf die Haloide der Alkalimetalle untersuchte außer Giesel auch W. Ackroyd.[3]) Er beobachtete eine Farbänderung derselben und zwar färbten sich unter dem Einfluß der Radiumstrahlen: Lithiumchlorid weiß; Natriumchlorid orange; Kaliumchlorid violett; Rubidiumchlorid blaugrün; Caesiumchlorid grün. Die Farben sind nicht beständig, und im Lichte verschwinden sie mehr oder minder schnell.

Versuche über den Einfluß des Radiums auf einige chemische Reaktionen stellte Berthelot[4]) an. Das Radiumchlorid (0,1 g) befand sich dabei im zugeschmolzenen Röhrchen und war durch eine dünne Glashülle von dem zu untersuchenden System getrennt. Es erwies sich, daß folgende Reaktionen hervorgebracht wurden: 1. Zersetzung des Jodsäureanhydrids in Jod und Sauerstoff (endotherm); 2. Zersetzung der Salpetersäure in Sauerstoff und Stickstoffoxyde (endotherm). Hingegen blieben unbeeinflußt: 1. Polymerisation des Acetylens (exotherm); 2. Oxydation der Oxalsäure in Lösung (exotherm). Glas unterliegt unter dem Einfluß des Radium einer doppelten Veränderung: einer Reduktion des Bleioxyds (endotherm) und einer gleichzeitigen Oxydation des Mangans (exotherm).[5])

Eine Lösung von Jodoform in Chloroform reagiert auf alle Arten von Strahlung: Licht, Röntgen- und Radiumstrahlen. (Vergl. S. 26 und 353.) Es wird beim Bestrahlen Jod frei und es färbt sich die Lösung purpurrot. Da diese Reaktion ein Oxydationsprozeß ist, so liefert sie einerseits ein empfindliches Reagens auf Sauerstoff, anderseits eine bequeme Methode zur Messung der chemischen Aktivität von Licht und anderen Strahlungsarten wie Radiumstrahlen (Hardy und Willcock).[6])

Hardy und Willcock untersuchten die verschiedenen Arten von Radiumstrahlen, welche bekanntlich aus α (von sehr geringem Durchdringungsvermögen), ferner aus β- und γ-Strahlen von größerem

---

1) Atti R. Accad. dei Lincei Roma 13, II, S. 269 bis 275. — Chem. Zentralbl. 1905. II, S. 1077.

2) Zeitschr. f. wiss. Phot. 1904. S. 209.

3) Journ. Chem. Soc. 1904. Bd. 85, S. 812.

4) Compt. rend. Bd. 133, S. 659 bis 664. 1901.

5) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1904. Bd. 47, S. 645.

6) Ibid. S. 347.

Durchdringungsvermögen bestehen. Sie fanden, daß die α-Strahlen keine oxydierende Wirkung auf Jodoform, gelöst in Chloroform, auszuüben vermögen. Die β-Strahlen, welche man als einen Strom negativer Elektronen ansieht, wirken stark; die γ-Strahlen, die man als identisch mit Röntgenstrahlen ansieht (also Ätherimpulse), wirken (ebenso wie Röntgenstrahlen) auch chemisch zersetzend auf Jodoform. Gewöhnliches Licht ist aber in diesem bei weitem am stärksten wirksam. Hardy und Willcock folgern daraus, daß die enorme physiologische Wirkung der Radiumstrahlen mehr ihrem großen Durchdringungsvermögen, keineswegs aber einer neuen, besonders starken chemischen Wirkung zuzuschreiben ist.[1])

α-Strahlen verändern aber den physikalischen Zustand kolloidaler Lösungen stark; sind die kolloidalen Teilchen elektrisch negativ, so wirken die α-Strahlen koagulierend; sind sie elektrisch positiv, so wirken sie lösend; in diesem Sinne könnten die α-Strahlen physiologisch auf den lebenden Organismus wirken; die β- oder γ-Strahlen könnten vielleicht Oxydationsvorgänge in den Geweben beeinflussen.[2])

Leopold Freund hat sich die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, ob es zweckmäßig wäre, auch die chemische Aktinität der Röntgenstrahlen in kleinen Dosen in derselben Weise zu messen, was für die Röntgentherapie wichtig und bisher noch nicht geschehen ist. Es zeigte sich tatsächlich, daß die Farbennuancen, welche Röntgenbestrahlungen von verschiedener Dauer und verschiedener Intensität in Lösungen des Jodoforms erzeugen, wesentlich differieren und leicht auseinander gehalten werden können. (Dieselben dunkeln am Tageslichte rasch nach, daher müssen sie nicht nur im Dunkeln hergestellt, sondern auch so aufbewahrt werden.) Am besten bewährten sich 2prozentige Lösungen des kristallisierten, chemisch reinen Jodoforms in chemisch reinem, aus Chloral hergestellten Chloroform.

Die 2prozentige Jodoform-Chloroformlösung behielt jedoch, wie ermittelt wurde, bei Abwesenheit einer Strahlenquelle ihre gelbliche Beschaffenheit auch nach 48 Stunden bei. Die Empfindlichkeit dieser Lösung ist eine derartige, daß man schon nach Röntgenbestrahlungen von 3 Minuten Dauer durch Vergleich mit einer nicht belichteten Probe deutliche Farbenunterschiede feststellen kann.

Werden nun Jodlösungen verschiedener Konzentration in Chloroform als Vergleichsflüssigkeiten hergestellt, so kann man nicht nur den Umfang des vor sich gegangenen chemischen Prozesses aus der

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1904. S. 351.

2) Hardy und Willcock a. a. O.

Übereinstimmung der Farbe der bestrahlten Flüssigkeit mit einer dieser Vergleichsflüssigkeiten beurteilen, sondern man hat auch in dem bekannten Jodgehalte der letzteren ein chemisches Maß des Effektes.[1])

O. Rosenheim schreibt über einige Beobachtungen über den Zusammenhang von radioaktiven Strahlungen mit der Fluoreszenz und Phosphoreszenz von Diamanten und deren Wirkung auf die photographische Platte.[2]) Der Verf. knüpft an die Beobachtungen W. Marckwalds an, daß das Polonium Strahlen (α-Strahlen) aussendet, die in Diamanten Fluoreszenz hervorrufen. Die Diamanten unterscheiden sich (mit Ausnahme der sogen. schwarzen Diamanten) hierdurch deutlich von den übrigen Edelsteinen. Die induzierten Strahlen wirken nicht nur auf das Auge, sondern auch auf photographische Platten; die Wirkung hält aber nur so lange an, wie das Polonium und der Diamant sich nahe beieinander — bis etwas über 10 mm — befinden. Im Gegensatz zu den vom Polonium ausgesandten Strahlen, welche durch Seidenpapier, Glas usw. leicht absorbiert werden, durchdringen die nur quantitativ von denselben verschiedenen, vom Diamanten ausgehenden Strahlen dieselben Substanzen leicht, was sich photographisch nachweisen läßt. Eine Bestrahlung mit Magnesiumlicht rief nur bei ganz bestimmten brasilianischen Diamanten Phosphoreszenz hervor, diese beeinflußte aber eine photographische Platte nicht.[3])

Sehr interessante Mitteilungen über die Einwirkung des Radiums auf Diamanten machte William Crookes: Der Diamant ist gegen die Strahlen des Radiums sehr empfänglich und gerät unter deren Einfluß stark ins Leuchten. Ein längerer Kontakt mit Radiumbromid verleiht bis dahin farblosen Diamanten zunächst eine prachtvolle blaue Färbung, die bestehen bleibt und auch durch Erhitzen des Diamanten mit starker Salpetersäure und chlorsaurem Kali oder durch Glühen desselben bis zur Rotglut nicht in ihrem Farbentone verändert wird. Diamanten, die zwölf Monate und darüber mit Radiumbromid bedeckt gelassen wurden, erlangten dadurch, abgesehen von ihrer blauen Farbe, sehr intensive Radioaktivität und es strahlen aus denselben die Emanationen, in regelmäßigen geometrischen Figuren angeordnet, hervor, für deren Formen die Ursache noch nicht gefunden werden konnte.

George F. Kunz und Charles Baskerville studierten die Einwirkung von Radium, Röntgenstrahlen und ultraviolettem Licht auf Mineralien. Zur Untersuchung gelangten 13000 Mineralien, worunter eine große Zahl Edelsteine aus verschiedenen Sammlungen, und 44 (von 15000 auserlesenen) Diamanten von Britisch-

---

1) Wiener klinische Wochenschrift 1904. Nr. 15; Eders Jahrb. f. Phot. 1905. Seite 179.

2) Chem. News. 1902. S. 247.

3) Beibl. z. d. Annal. d. Physik. 1903. S. 344.

[redacted]

Guyana. Die Mineralien, welche am meisten durch die drei Strahlenarten zur Phosphoreszenz angeregt werden, sind Willemit und gewisse Diamanten; über diese, sowie über eine Anzahl anderer Mineralien (Calcit, Hydrozinkit, Autunit, Hyalit, Gips, Topas, Wollastronit, Quarz, Turmalin, Saphir, seltene Erden usw.) werden nähere Angaben gemacht, betreffs deren auf das Original verwiesen sei. Nach den erhaltenen Resultaten kann man die Mineralien in verschiedene Gruppen bringen, je nachdem sie auf keine der drei Strahlenarten oder auf eine oder zwei oder alle drei ansprechen; am stärksten und nachhaltigsten phosphoreszieren bläulichweiße Diamanten. Die Verfasser neigen der Ansicht zu, daß die einzelnen zur Phosphoreszenz angeregten Mineralien (oder Mineralgruppen, wie z. B. Zinkverbindungen) gewisse noch unbekannte Elemente in sehr kleinen Gruppen enthalten. Wie bei Elektrizität und Magnetismus aktive Substanzen und beeinflußbare Substanzen zu unterscheiden sind, so gibt es auch hinsichtlich der Radioaktivität einerseits Stoffe, die selbst aktiv sind, und zweitens solche, welche auf die Radioaktivität ansprechen. — Das Verhalten eines Minerals gegen Radium-, Röntgen- und ultraviolette Strahlen bildet eine so scharfe Charakteristik, daß es zur Identifizierung derselben (sogar zur Feststellung der Herkunft) verwendet werden kann.[1])

N. Egoroff beobachtete durch Radium in farblosem Quarz hervorgerufenen Dichroismus. Die durch Radium in farblosem Quarz entstehenden Färbungen entsprechen völlig den Streifen, die in natürlichen Rauchquarzen vorkommen. Wie diese verschwinden sie beim Erhitzen. Diese Streifen laden sich beim Erhitzen negativ. Dies ist ein neues thermoelektrisches Phänomen. Vielleicht gestatten diese Eigenschaften der natürlichen Quarze Rückschlüsse auf frühere radioaktive Prozesse im Erdinneren.[2])

Radiumstrahlen und photoelektrische Erscheinungen.

Radiumstrahlen erhöhen den elektrischen Leitwiderstand von Wismut[3]) und vermindern den Leitwiderstand von Selen (Bloch),[4]) sowie von Wasser (Frau Curie 1904, Grassi).[5])

---

1) Chem. Zentralbl. 1904.

2) Compt. rend. Bd. 140, S. 1027 und 1028; Chem. Zentralbl. 1905. Bd. 1, Nr. 21, S. 1490.

3) Paillot, Compt. rend. Bd. 138, S. 139; Chem. Zentralbl. 1904. I. S. 499.

4) Compt. rend. 1901. Bd. 132, S. 914; Zeitschr. f. physik. Chemie. 1903. Bd. 45, S. 703.

5) Physik.-chem. Zentralbl. 1905. S. 722.

7. Bei den photochemischen Prozessen gibt es, ebenso wie bei anderen chemischen Vorgängen, sowohl vollständige als unvollständige, und umkehrbare Reaktionen.

8. Der Mechanismus der gewöhnlichen (auch im Dunkeln verlaufenden) chemischen Vorgänge ist in vielen Fällen verschieden von jenem der Lichtreaktionen. Wärme (ohne Licht) wirkt bei chemischen Prozessen allerdings häufig in ähnlicher Weise wie Licht, jedoch unterscheidet sich in vielen Fällen der Mechanismus der Lichtreaktionen wesentlich von denjenigen Reaktionen, welche im Dunkeln verlaufen.

Das Licht bewirkt in zahlreichen Fällen mit Leichtigkeit diverse chemische Prozesse, welche bei Lichtausschluß sich nicht oder nur sehr schwierig durchführen lassen.

9. Sehr viele photochemische Reaktionen sind Ionenreaktionen und spielen sich zwischen den durch Wasser elektrolytisch dissoziierten (ionisierten) Bestandteilen der lichtempfindlichen Stoffe ab.

10. Gewisse photographische oder photochemische Erscheinungen können ebensowohl durch Lichtstrahlen als durch dunkle Strahlen elektrischer Kraft durchgeführt werden. Die photoelektrischen Phänomene stehen mit der chemischen Lichtwirkung in nahem Zusammenhange.

11. Röntgen-, Becquerel-, Radiumstrahlen usw. können gleichfalls chemische Prozesse, ziemlich ähnlich wie Licht, beeinflussen, jedoch wirkt das Licht in den meisten Fällen weitaus energischer.

12. Eine dem lichtempfindlichen Stoffe beigemengte Substanz, welche die durch Licht ausgeschiedenen Bestandteile (Sauerstoff, Chlor, Brom usw.) chemisch zu binden vermag, befördert in der Regel die Zersetzung durch das Licht (chemische Sensibilisatoren).

13. Nicht nur die Absorption der Lichtstrahlen durch den belichteten Körper selbst, sondern auch die Absorption des Lichtes durch beigemengte Stoffe spielt bei photochemischen Prozessen eine Rolle. Die Lichtempfindlichkeit der ersteren wird für jene Lichtstrahlen, welche die letzteren absorbieren, häufig gesteigert (Farbensensibilisatoren).

14. Die direkte Zersetzung einer Verbindung (z. B. Schwärzung von Jod-, Brom- oder Chlorsilber) durch Licht läuft nicht parallel mit der Entstehung des latenten Lichtbildes und der Hervorrufung desselben.

15. Das Verhalten gegen farbiges Licht variiert bedeutend mit der Reinheit der betreffenden belichteten Substanz und deren mole-

[redacted]

kularem Zustand, eventuell mit der Art der Hervorrufung des latenten Bildes auf Silberverbindungen.

16. Die Wirksamkeit des Sonnenspektrums schwankt bedeutend mit dem Zustande der Atmosphäre, so daß auch bei gleichem Sonnenstande und anscheinend reinem Himmel der photochemische Effekt nur selten gleich ist; absolute Zahlen über die chemische Wirkung der Sonnenstrahlen verschiedener Wellenlänge lassen sich deshalb nicht mit Sicherheit geben und man muß sich bis jetzt mit relativen Angaben begnügen.

---

7. Bei den photochemischen Prozessen gibt es, ebenso wie bei anderen chemischen Vorgängen, sowohl vollständige als unvollständige, und umkehrbare Reaktionen.

8. Der Mechanismus der gewöhnlichen (auch im Dunkeln verlaufenden) chemischen Vorgänge ist in vielen Fällen verschieden von jenem der Lichtreaktionen. Wärme (ohne Licht) wirkt bei chemischen Prozessen allerdings häufig in ähnlicher Weise wie Licht, jedoch unterscheidet sich in vielen Fällen der Mechanismus der Lichtreaktionen wesentlich von denjenigen Reaktionen, welche im Dunkeln verlaufen.

Das Licht bewirkt in zahlreichen Fällen mit Leichtigkeit diverse chemische Prozesse, welche bei Lichtausschluß sich nicht oder nur sehr schwierig durchführen lassen.

9. Sehr viele photochemische Reaktionen sind Ionenreaktionen und spielen sich zwischen den durch Wasser elektrolytisch dissoziierten (ionisierten) Bestandteilen der lichtempfindlichen Stoffe ab.

10. Gewisse photographische oder photochemische Erscheinungen können ebensowohl durch Lichtstrahlen als durch dunkle Strahlen elektrischer Kraft durchgeführt werden. Die photoelektrischen Phänomene stehen mit der chemischen Lichtwirkung in nahem Zusammenhange.

11. Röntgen-, Becquerel-, Radiumstrahlen usw. können gleichfalls chemische Prozesse, ziemlich ähnlich wie Licht, beeinflussen, jedoch wirkt das Licht in den meisten Fällen weitaus energischer.

12. Eine dem lichtempfindlichen Stoffe beigemengte Substanz, welche die durch Licht ausgeschiedenen Bestandteile (Sauerstoff, Chlor, Brom usw.) chemisch zu binden vermag, befördert in der Regel die Zersetzung durch das Licht (chemische Sensibilisatoren).

13. Nicht nur die Absorption der Lichtstrahlen durch den belichteten Körper selbst, sondern auch die Absorption des Lichtes durch beigemengte Stoffe spielt bei photochemischen Prozessen eine Rolle. Die Lichtempfindlichkeit der ersteren wird für jene Lichtstrahlen, welche die letzteren absorbieren, häufig gesteigert (Farbensensibilisatoren).

14. Die direkte Zersetzung einer Verbindung (z. B. Schwärzung von Jod-, Brom- oder Chlorsilber) durch Licht läuft nicht parallel mit der Entstehung des latenten Lichtbildes und der Hervorrufung desselben.

15. Das Verhalten gegen farbiges Licht variiert bedeutend mit der Reinheit der betreffenden belichteten Substanz und deren mole-

[redacted]

kularem Zustand, eventuell mit der Art der Hervorrufung des latenten Bildes auf Silberverbindungen.

16. Die Wirksamkeit des Sonnenspektrums schwankt bedeutend mit dem Zustande der Atmosphäre, so daß auch bei gleichem Sonnenstande und anscheinend reinem Himmel der photochemische Effekt nur selten gleich ist; absolute Zahlen über die chemische Wirkung der Sonnenstrahlen verschiedener Wellenlänge lassen sich deshalb nicht mit Sicherheit geben und man muß sich bis jetzt mit relativen Angaben begnügen.

Nachtrag.

Zu Seite 6. Literatur über die elektromagnetische Theorie: Abraham, Theorie der Elektrizität. (Bd. 1: Einführung in die Maxwellsche Theorie der Elektrizität; Bd. 2: Elektromagnetische Theorie der Strahlung. Leipzig 1905.)

Zu Seite 68. In seinen Studien über „Chemische Statik und Dynamik" leitete M. Wilderman die von ihm experimentell gefundenen Gesetze für die chemische Reaktionsgeschwindigkeit und das chemische Gleichgewicht unter dem Einflusse des Lichtes thermodynamisch ab, indem er als erwiesen annimmt, daß das chemische Potential eines Körpers im Lichte und im Dunkeln verschieden ist, indem es im Lichte größer wird.[1])

Zu Seite 96, 421 und 437. Selen. Die rote wässerige Lösung des kolloidalen Selens ist bei Abschluß von Licht ziemlich beständig; durch Einfluß des Lichtes bilden sich aus der Lösung Häutchen von rotem, durchsichtigem Selen; auch der aus konzentrierten Lösungen von seleniger Säure und schwefliger Säure ausgeschiedene Niederschlag von wasserlöslichem roten Selen verliert seine Eigenschaft, in Wasser löslich zu sein, beim Belichten.[2])

Die glasige Modifikation des Selens, welche beim raschen Abkühlen von Selen entsteht, verwandelt sich im Lichte viel rascher in die kristallinische Selenmodifikation als im Dunkeln.[3])

Erhitzt man Selen bis über den Schmelzpunkt, kühlt es rasch auf 210° ab und erhält es längere Zeit auf dieser Temperatur, so geht es allmählich in die kristallinische Modifikation über; diese Modifikation ist wenig lichtempfindlich und zur Konstruktion von licht-

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1905. Bd. 52, S. 209.

2) H. Schulze (Journ. f. prakt. Chemie. [2] Bd. 32, S. 390).

3) Saunders (Chem. Centralbl. 1900. II, S. 807). — In Saunders Originalabhandlung (Journ. of Physical Chemistry. Juni 1900) ist eine vorzügliche Literaturzusammenstellung über das elektrische Leitvermögen des Selens und dessen Beeinflussung durch Licht und Wärme gegeben.

empfindlichen Selenzellen wenig geeignet (Siemens, Ries).[1] Die beste Lichtempfindlichkeit erhält man, wenn man amorphes glasiges Selen auf 195° C. erhitzt, 1 Stunde lang bei dieser Temperatur erhalten und dann rasch abgekühlt wird (Ries); auch Kalischer[2]) und Uljanin[3]) erhitzen das Selen $^1/_2$ bis 2 Stunden auf 195° C. und lassen abkühlen, event. wiederholen sie das Verfahren. Erwärmt man eine Metallplatte (oder andere Unterlage) auf ca. 200° C. und streicht mit einem Stäbchen festes, amorphes Selen darauf, so schmilzt etwas Selen und erstarrt bald darauf zu einer lichtempfindlichen kristallinischen Modifikation (Ries).

Über Selen s. insbesondere W. Siemens,[4]) Marc (s. S. 99).

E. Ruhmer[5]) fand, daß eine Art von Selenzellen, die er „harte“ nennt, den elektrischen Leitwiderstand nur bei intensiver Beleuchtung erheblich ändern, nicht aber bei schwacher, wogegen die „weichen Selenzellen“ für schwache Lichteindrücke sehr empfindlich sind, bei intensiver Beleuchtung aber relativ weniger als die harten. Die „weichen“ Selenzellen enthalten grobkristallinisches Selen, wie es durch andauerndes Erwärmen auf 200° C. und langsames ruhiges Abkühlen entsteht; die „weichen“ Selenzellen werden durch Erhitzen gepulverten Stangenselens bis über 100° C. und rasches Abkühlen unter Erschütterung als feinkörnige Masse erhalten.

E. Ruhmer in Berlin nahm 1902 ein Deutsches Reichspatent (Nr. 142871, Kl. 21g) auf eine strahlenempfindliche Selenzelle zur Bestimmung von Röntgen-, Kathoden- und Becquerelstrahlen. Er geht von der Beobachtung Goldsteins aus, daß diese Strahlen beim Auftreffen auf luminiszierende Substanzen in ultraviolette Lichtstrahlen umgewandelt werden und verwendet deshalb Überzüge oder Beimengungen von luminiszierenden Substanzen zum Selen.

Ein Verfahren zur Herstellung lichtempfindlicher Selenzellen ließ Otto v. Bronk in Berlin (1901) patentieren. Bei der Herstellung der Selenzellen werden bekanntlich Kupferdrähte über Glas oder andere nicht leitende Träger parallel gespannt und Selen in der Wärme aufgetragen. Infolge Ausdehnung der nahe beieinander liegenden Metalldrähte kommen diese in Unordnung und werden aus der parallelen Lage gebracht. Bronk erhält bei seinem Verfahren die Metalldrähte

1) Ries, Das elektrische Verhalten des kristallinischen Selens gegen Wärme und Licht. Inauguraldissertation 1902.

2) Wiedem. Ann. d. Physik. 1887. Bd. 31, S. 101; Bd. 35, S. 397.

3) Ibid. 1888. Bd. 34, S. 241.

4) Bericht der Berliner Akad. d. Wiss. 1876. S. 97; 1877. S. 317.

5) Physik. Zeitschr. 1902. Bd. 3, S. 468.

während des Auftragens des geschmolzenen Selens auf die bis zu ca. 200° C. erwärmten Träger durch Gewichte oder Federwirkung in gespanntem Zustande (D. R.-P. Nr. 127800, Kl. 21g).

Maurice Coste untersuchte das elektrische Leitvermögen des Selens und fand, daß es gegen Licht um so empfindlicher ist, je weniger kompakt seine metallische Modifikation ist; nach seiner Ansicht beruht die Wirkung des Lichtes auf zwei Ursachen: 1. auf einer Veränderung der Oberfläche des Selens, 2. auf Erwärmung infolge Absorption der Lichtstrahlen.[1])

A. Pochettino untersuchte den Einfluß von niederen Temperaturen auf die Veränderung des elektrischen Leitwiderstandes von Selen durch Lichtwirkung. Er setzte Selen der äußerst niedrigen Temperatur der flüssigen Luft aus, bei der chemische Reaktionen in der Regel keine Rolle mehr spielen können; die photoelektrische Lichtempfindlichkeit verschwand aber nicht in der Kälte.[2])

Marc fand, daß die relative Lichtempfindlichkeit des Selens für verschiedene Farben des Spektrums stark von der Temperatur und Stromstärke abhängig ist; z. B. beobachtete er Zellen, welche bei Zimmertemperatur für rot viel empfindlicher waren als für blau, bei 0° C. aber umgekehrt.[3])

Ein System der elektrischen Fernphotographie mittels Selenzellen beschreibt A. Korn in seiner Broschüre „über elektrische Fernphotographie“ 1904. Bei dem Kornschen System wird im Gebeapparat der Sendestation die zu übertragende Photographie als durchsichtiger Film auf einen drehbaren Glaszylinder aufgewickelt und das Licht einer Nernstlampe mit einer Sammellinse auf eine ganz kleine Fläche der Photographie konzentriert. Das Licht durchdringt diesen Film und fällt mehr oder weniger gedämpft auf eine Selenzelle, durch welche ein elektrischer Strom je nach der Beleuchtung stärker oder schwächer fließt. In der Empfangsstation wird ein unbelichteter Film auf einen synchron sich bewegenden Zylinder gewickelt und dem Lichte einer entsprechend konstruierten Geißlerschen Röhre ausgesetzt, welche durch hochgespannte Wechselströme (Teslaströme) entsprechend den Stromstärken der vom Geber kommenden elektrischen Ströme verschieden hell aufleuchtet und ein abgetöntes Lichtbild auf dem Film erzeugt, welches annähernd

---

1) Compt. rend. d. l'Acad. des sciences 1905. Bd. 141, S. 715; Chem. Centralbl. 1906. Bd. I, S. 8.

2) Chem. Centralbl. 1902. Bd. 1, S. 1187.

3) Physik.-chem. Centralbl. 1904. Bd. 1, S. 221.



das Original widergibt. Weitere Einzelheiten s. die oben zitierte Broschüre.[1])

Zu Seite 108. Tellur wird von Adams für lichtempfindlich gehalten,[2]) von Siemens (genaue Versuche) negiert.

Nach Siemens besitzt das Tellur nicht die Eigenschaft, durch Beleuchten ein besserer Leiter der Elektrizität zu werden; die beobachtete geringe Steigerung der Leitungsfähigkeit beim Insolieren von Tellur glaubt Siemens der Wärmewirkung zuschreiben zu müssen.[3])

Zu Seite 156. Thalliumoxalat wird im Lichte analog der photochemischen Zersetzung von Ferrioxalat reduziert (Abegg und Spencer).[4])

Zu Seite 167. Frisch gefälltes Eisenhydroxyd unter Wasser aufbewahrt verliert mit der Zeit die Fähigkeit, sich in verdünnten Säuren aufzulösen, indem sich ein unlösliches Ferrihydrat bildet; die Bildung des letzteren wird durch Lichtwirkung beschleunigt (Tommasi).[5])

Zu Seite 168. Über die Oxydationswirkung des Eisenchlorides auf organische Substanzen im Sonnenlichte. Nach Alfred Benrath.[6])

Ein Gemisch von Eisenchlorid und Methylalkohol wird nach mehrwöchentlichem Aussetzen ans Sonnenlicht zu Eisenchlorür reduziert, und der Methylalkohol gleichzeitig zu Formaldehyd oxydiert; daneben bilden sich Chlormethylalkohol und Chlormethyl, welche jedoch auch im Dunkeln entstehen. Die typische Sonnenwirkung verläuft somit nach der Gleichung

$$\underset{\text{Methylalkohol}}{CH_3OH} + \underset{\text{Eisenchlorid}}{Fe_2Cl_6} = \underset{\text{Formaldehyd}}{CH_2O} + \underset{\text{Salzsäure}}{2\,HCl} + \underset{\text{Eisenchlorür}}{2\,FeCl_2}$$

daneben vollziehen sich als sekundäre Reaktionen die Umsetzungen

$$\underset{\text{Formaldehyd}}{CH_2O} + \underset{\text{Salzsäure}}{HCl} = \underset{\text{Chlormethylalkohol}}{CH_3ClO} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Methylalkohol}}{CH_3OH} + \underset{\text{Salzsäure}}{HCl} = \underset{\text{Chlormethyl}}{CH_3Cl} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Formalin mit wasserhaltigem Eisenchlorid wird im Sonnenlicht (nicht aber im Dunkeln) zu Ameisensäure oxydiert

$$(CH_2O + Fe_2Cl_6 + H_2O = HCO_2H + 2\,HCl + 2\,FeCl_2).$$

---

1) Vergl. auch Phot. Chronik. 1905. S. 605; Phot. Korresp. 1906; Prometheus. 1905. S. 118.

2) S. Saunders (Journ. of Physical Chemistry. 1900. S. 494).

3) Berichte d. Berliner Akad. 1876. S. 97; 1877. S. 310.

4) Chem. Centralbl. 1905. Bd. 2, S. 1169.

5) Revue des sciences phot. 1905. S. 134.

6) Journ. f. prakt. Chemie. 1905. Bd. 72, S .220.

Trioxymethylen nebst sublimiertem wasserfreien Eisenchlorid in Benzol eingetragen gibt als Additionsprodukt einen dunkelvioletten Körper, welcher durch Sonnenlicht in Eisenchlorid und Trioxymethylen zerlegt wird, während er im Dunkeln lange beständig ist.

Eisenchlorid und Ameisensäure zersetzen sich im Lichte unter Bildung von Kohlensäure nach der Gleichung

$$\underset{\text{Ameisensäure}}{H_2CO_2} + \underset{\text{Eisenchlorid}}{Fe_2Cl_6} = \underset{\text{Eisenchlorür}}{2\,FeCl_2} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Salzsäure}}{2\,HCl}.$$

Alkohol und Eisenchlorid entfärbt sich im Sonnenlicht nach zwei Wochen unter Bildung von Acetaldehyd (C_2H_4O), Salzsäure und Chloräthyl (C_2H_5Cl).

Äther und Eisenchlorid gibt im Sonnenlicht salzsaures Aldehyd, Äthylchlorid und Butan, wahrscheinlich nach den Gleichungen

$$\underset{\text{Äther}}{(C_6H_5)_2O} + \underset{\text{Eisenchlorid}}{Fe_2Cl_6} = \underset{\text{salzsaures Aldehyd}}{C_2H_4(OH)Cl} + \underset{\text{Chloräthyl}}{C_2H_5Cl} + \underset{\text{Eisenchlorür}}{2\,FeCl_2} \text{ und}$$

$$\underset{\text{Äther}}{2\,(C_6H_5)_2O} + Fe_2Cl_6 = \underset{\text{salzsaures Aldehyd}}{2\,C_2H_4(OH)Cl} + \underset{\text{Butan}}{C_4H_{10}} + \underset{\text{Eisenchlorür}}{2\,FeCl_2}.$$

Ein Gemisch von Eisenchlorid und Acetaldehyd verharzt; es ist im Produkt Essigsäure nachweisbar. Dagegen zeigt Eisenchlorid und Essigsäure keine Veränderung im Sonnenlicht.

Zu Seite 262. Die physikalische Natur der Halogensilberemulsion. Bellach[1]) hat gefunden, daß sich manchmal die mittlere Größe des Bromsilberkornes beim Trocknen verringert. So beobachtete er in einer Emulsion nach Eder nach mehrtägigem Trocknen eine Zusammenziehung von $0{,}67 \times 10^{-5}$ qm bis auf $0{,}57 \times 10^{-5}$ qmm. Das spricht dafür, daß das Korn selbst eine Struktur besitzt, und stimmt mit Quinckes[2]) Ansichten über die Natur der Halogensilberemulsionen überein. Er meint, daß die „Bromsilber-Körner" kein reines Bromsilber seien, sondern Gelatine enthielten. Eine Emulsion, in der sich die kolloidalen Teilchen zusammengeballt haben, bildet einen „Schaum". Flüssige oder gelatinierte Kolloide bestehen aus einer „Schaummasse" mit flüssigen oder festen Schaumwändchen, die sehr kleine oder unsichtbare Hohlräume (Kammern) einschließen. In Haloidemulsionen ist ein festes Öl vorhanden, das eine vollständige oder teilweise feste Lösung von Bromsilber in Gelatine enthält, in der sich eine an Bromsilber reiche Phase von einer zweiten, an Bromsilber ärmeren, aber an Gelatine reicheren Phase getrennt hat.[3]) In den Schaumwändchen und Zellen haben sich Kugeln und Kristalle

1) Bellach (Physik. Zeitschr. 1901).
2) G. Quincke (Ann. d. Phys. [4] 2. 1000). — Eders Jahrb. f. Phot. 1906. S. 1.
3) Hardy (Zeitschr. f. physik. Chemie. 30).

von Halogensilber, die viel kleiner sind als das gemessene Korn, ausgeschieden. Die Annahme der „Adsorption“ von Gelatine am Bromsilber stimmt mit Eders Untersuchungen über die Abscheidung von reinem Bromsilber aus Emulsionen durch Zentrifugieren überein.[1])

Zu Seite 346 und 357. Das Petroleum (Steinöl) wird an der Luft im Lichte nur sehr langsam verändert (wird bräunlich) und verhärtet (Saussure).[2])

Zu Seite 347. Nach Schoorl und Van den Berg zersetzt sich Chloroform bei Gegenwart überschüssigen Sauerstoffs im Sonnenlicht unter Abspaltung von Kohlensäure, Chlor und Wasser nach der Gleichung $2\,CHCl_3 + 5\,O \rightarrow 2\,Cl_2 + H_2O + 6\,Cl$. Bei Gegenwart von wenig Sauerstoff, also unter Bedingungen, wie sie in der pharmazeutischen Praxis die Regel sind, erfolgt die photometrische Zersetzung nach der Gleichung $CHCl_3 + O \rightarrow COCl_2 + HCl$. — Jodoform zersetzt sich (gleichgültig ob viel oder wenig Sauerstoff zugegen ist) im Lichte unter Ausscheidung von Jod, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd und zwar hauptsächlich nach der Gleichung $2\,CHJ_3 + 3\,O \rightarrow 2\,CO + H_2O + 6\,J$, in geringerem Maße nach der Gleichung $2\,CHJ_3 + 5O \rightarrow 2\,CO_2 + H_2O + 6\,J$.[3])

Zu Seite 436. Wird die blanke Oberfläche eines in verdünntem Wasserstoff befindlichen Alkalimetalls vom Lichte getroffen, so sendet sie bekanntlich nach Lenard negativ elektrisch geladene Elektronen, d. h. Kathodenstrahlen, aus, welche die in den Rezipienten vorhandenen Gasreste ionisieren. Verbindet man daher die lichtempfindliche Fläche mit dem negativen Pole einer galvanischen Batterie, den die Wand der kugelförmigen Glasrezipienten durchsetzenden Platindraht mit dem positiven Pole und schaltet in den Stromkreis ein empfindliches Galvanometer ein, so zeigt dieses einen Strom an, sobald man dem Lichte Zutritt zur Alkalimetallfläche gewährt. Dabei ist die Stärke des photoelektrischen Stromes der Lichtintensität innerhalb weiter Grenzen proportional. Daß diese Anordnung zum Photometrieren von Lichtquellen geeignet ist, haben Elster und Geitel[4]) dargetan. Mittels eines derartigen lichtelektrischen Photometers bestimmten diese Forscher die Variationen der Lichtstärke während des Verlaufes der totalen Sonnenfinsternis am 30. August 1905 und beschreiben die Apparate und die Resultate ihrer Messungen im „Jahrbuch f. Photographie“ 1906.

---

1) Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie. Abt. 3, S. 19.

2) Saussure (Poggend. Annal. Bd. 25, S. 370; Gmelins Handb. d. organ. Chemie 1859. III, S. 351).

3) Chem. Centralbl. 1905. II, S. 1623 und 1718.

4) Eders Jahrb. f. Phot. 1895.

Zu Seite 366. G. Ciamician und P. Silber, Chemische Lichtwirkungen. VIII. Mitteilung. Nitrobenzol und Alkohole der Fettreihe. Im Sonnenlicht bildet Nitrobenzol mit Methylalkohol 0,2, mit Äthylalkohol 6,8, mit Propylalkohol 8,5 und mit Isoamylalkohol 6,6% Basen. Außerdem ließ sich neben amorphen harzigen Substanzen stets p-Aminophenol nachweisen, ein Zeichen dafür, daß Nitrobenzol durch die Alkohole stufenweise reduziert wird unter intermediärer Bildung von Phenylhydroxylamin, das leicht in p-Aminophenol übergeht. Immerhin verläuft die Reduktion energischer als bei Einwirkung aromatischer Aldehyde, da in diesem Falle mehr Zwischenprodukte auftreten. Unter den Basen herrschte das Anilin vor, außerdem wurden mit Methyl-, Propyl-, bezw. Isoamylalkohol Chinaldin, α-β-Äthylmethylchinolin, bezw. α-β-Isobutylisopropylchinolin erhalten, ferner noch in allen drei Fällen geringe Mengen einer basischen Verbindung $C_6H_7O_2N$, sowie im Falle des Propylalkohols noch eine Base $C_{12}H_{15}ON$.

Nitrobenzol und aromatische Aldehyde. Wie der Benzaldehyd (s. Seite 361) verhielt sich nur der Anisaldehyd; Vanillin-, Piperonyl-, Salicyl- und Zimtaldehyd ergaben unter Verharzung nur die bezüglichen Säuren, Furfurol sogar nur Spuren von sauren Substanzen. Ketone, wie Aceton und Acetophenon, ließen das Nitrobenzol im Lichte vollständig unverändert. Aus einem Gemisch von Nitrobenzol und Anisaldehyd entstand bei $4\frac{1}{2}$ monatlicher Belichtung Anissäure, Anisoylanilid, $C_6H_5NH(COC_6H_4OCH_3)$, Dianisoylphenylhydroxylamin, $C_6H_5N(OCOC_6H_4OCH_3)\cdot(COC_6H_4OCH_3)$, o-Oxyazobenzol und Azoxybenzol, sowie andere Produkte.[1])

Zu Seite 401. Infrarote Strahlen können in starken Lichtquellen (wie elektrisches Bogenlicht) durch Anwendung von Lichtfiltern, die das sichtbare Licht absorbieren, das infrarote aber durchlassen, mit einem hübschen Demonstrationsversuch nachgewiesen werden, indem man Jenenser Blauglas (das besser als Kobaltglas wirken soll) und eine Hartgummi- oder Ebonitplatte vorschaltet und die Strahlen auf einen Schirm von Sidotblende (Zinksulfid) fallen läßt, dessen Lumineszenz durch die infraroten Strahlen ausgelöscht wird.[2])

1) Atti R. Accad. dei Lincei Roma 1905. [5] Bd. 14. II, S. 375 bis 385; Ber. Deutsch. chem. Ges. Bd. 38, 3813 bis 3824; Chem. Centralbl. 1905. Bd. 2, S. 1725.

2) F. Giesel. sowie Dahn, Physik. Zeitschr. 1905. Bd. 6, S. 676 und 1906. Bd. 7, S. 35.



Autoren-Register.

[redacted]

[redacted]

Sach-Register.



[redacted]

[redacted]

[redacted]



[redacted]

[redacted]



[redacted]

Druckfehler-Verzeichnis.

S. 4 Z. 17 v. o. Huyghens statt Huygens.
„ 11 „ 3 v. u. Hertz statt Herz.
„ 14 „ 6 v. u. Kayser statt Kaiser.
„ 24 „ 8 v. u. Chlor statt Chor.
„ 52 „ 2 v. u. induziert statt indiziert.
„ 66 „ 10 v. u. Wilderman statt Wildermann.
„ 67 „ 6 v. u. Wilderman statt Wildermann.
„ 68 lies Wilderman statt Wildermann.
„ 69 Z. 7 v. o. Wittwer statt Witwer.
„ 10 v. o. Wilderman statt Wildermann.
„ 14 v. u. (*k*) statt (*K*).
„ 88 „ 12 v. u. Nebeltröpfchen statt Nebeltüpfchen.
„ 92 „ 4 v. o. elektromagnetischen statt elktromagnetischen.
„ 1 v. u. Roloff statt Rooff.
„ 96 „ 15 v. o. „und noch rascher beim andauernden Erwärmen (150 bis 210° C.)“ statt „geht beim Belichten . . .“
„ 110 „ 15 v. o. Quarzrohres statt Quarzrohers.
„ 116 „ 3 v. o. Mellor statt Melor.
„ 119 „ 12 v. u. Pelligot statt Peligot.
„ 122 „ 19 v. u. chemische statt chemische.
„ 123 „ 9 v. u. Nebelkern statt Nebelkorn.
„ 124 „ 19 v. o. 121 statt 104.
„ 136 „ 4 v. o. intermediate statt intermediane.
„ 137 „ 1 v. o. Wittwer statt Witwer.
„ 10 v. o. Torosewicz statt Torsewicz.
„ 20 v. u. Wittwer statt Witwer.
„ 144 „ 18 v. o. Aufbrauch statt Aufbruch.
„ 148 Zitat 6 lies „Jahresber. f. Chem. 1877. S. 138“ statt „Phot. Korresp. . . .“
„ 149 Z. 16 v. o. endothermer statt exothermer.
„ 164 „ 11 v. o. Beatty statt Beally.
„ 169 Die Zitate 4 und 5 sind umzustellen.
„ 172 Z. 2 v. o. A. und L. statt A. L.
„ 173 „ 13 v. o. Jorissen statt Jorrisen.
„ 7 v. u. Jorissen statt Jorrisen.
„ 174 „ 14 v. u. Kobalti- statt Kobalti.
S. 176 Z. 7 v. u. lies „und nur geringe Mengen eines stark basischen Chromates (neben Chromoxyd) resultieren“.
„ 182 „ 20 v. o. Thorne Baker statt Thorne-Baker.
„ 185 lies Thorne Baker.
„ 195 Z. 12 v. o. Silber statt Siber.
„ 197 „ 4 v. u. Silliman statt Sillim.
„ 202 „ 6, 7 v. u. entfällt: Verschiedene Modifikationen des Chlorsilbers.
„ 218 „ 18 v. u. Baker statt Backer.
„ 223 „ 19 v. o. Spektrum statt Spektum.
„ 230 „ 6 v. o. baryum statt bayrum.
„ 237 „ 6 v. o. Zustand statt Znstand.
„ 261 „ 12 v. o. Driffield statt Driffild.
„ 269 „ 2 v. u. Schumann statt Schuhmann.
„ 270 „ 3 v. u. Choiselat statt Choiselot.
„ 306 „ 2 v. o. Janssen statt Jansen.
„ 319 und 320 lies Russell statt Russel.
„ 329 Z. 6 v. o. „und Chlor“ statt „gegen Chlor“, ferner $(CO + Cl_2)$ statt $(CO + Cl)$.
„ 330 „ 21 v. u. Allocinnamylidenessigsäure statt Allozinnamylidenessigsäure.
„ 5 v. u. „auf die stereochemischen“ statt „und die . . .“
„ 333 „ 11 v. u. Hydroorthokumarsäure statt Ätherorthokumarsäure.
„ 9 v. u. Acenaphtylen statt Acetylennaphtalin.
„ 334 „ 10, 13 v. o. *α*-Truxillsäure statt *α*-Truxilsäure.
„ 335 „ 5 v. o. (C_2H_3Br) statt $(C_2H_4Br_2)$.
„ 342 „ 7 v. u. lies „in einem Strom . . .“ statt „mit einem . . .“
„ 343 „ 5 v. o. $(C_6H_4Br \cdot CH_3)$ st. $(C_6H_5Br \cdot CH_2)$.
„ 7 v. u. Tetrachlorkohlenstoff statt Detrachlorkohlenstoff.
„ 360 „ 6 v. o Heraeus statt Heräus.
„ 378 „ 15 v. o. lapillus statt Capillus.
„ 383 „ 15 v. u. Leukobase statt Leukobose.
„ 397 „ 11 v. u. belichten statt Belichten.

[redacted]

J. M. Eder und E. Valenta:

Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse.

Das von der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien hergestellte und herausgegebene Buch hat das Format 24:32 cm, ist ganz in Leinwand gebunden, XVI und 858 Textseiten stark, mit den modernsten Mitteln der Reproduktionstechnik außerordentlich reich illustriert, und zwar enthält es 93 Illustrationen im Texte, 60 Voll- und Doppeltafeln, darunter 25 in Heliogravure (Sonnenspektrum, verschiedene Gas- und Metallspektra).

Preis Mk. 25,—.

Photographische

Chemie und Chemikalienkunde

mit Berücksichtigung
der Bedürfnisse der graphischen Druckgewerbe.

Von

Eduard Valenta,

Professor für Photochemie an der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien.

I. Teil: **Anorganische Chemie.**
Preis Mk. 6,—.

II. Teil: **Organische Chemie.**
Preis Mk. 8,—.

Die Rohstoffe der graphischen Druckgewerbe.

Band I:

Das Papier,

seine Herstellung, Eigenschaften, Verwendung in den graphischen Drucktechniken, Prüfung usw.

Von

Eduard Valenta,

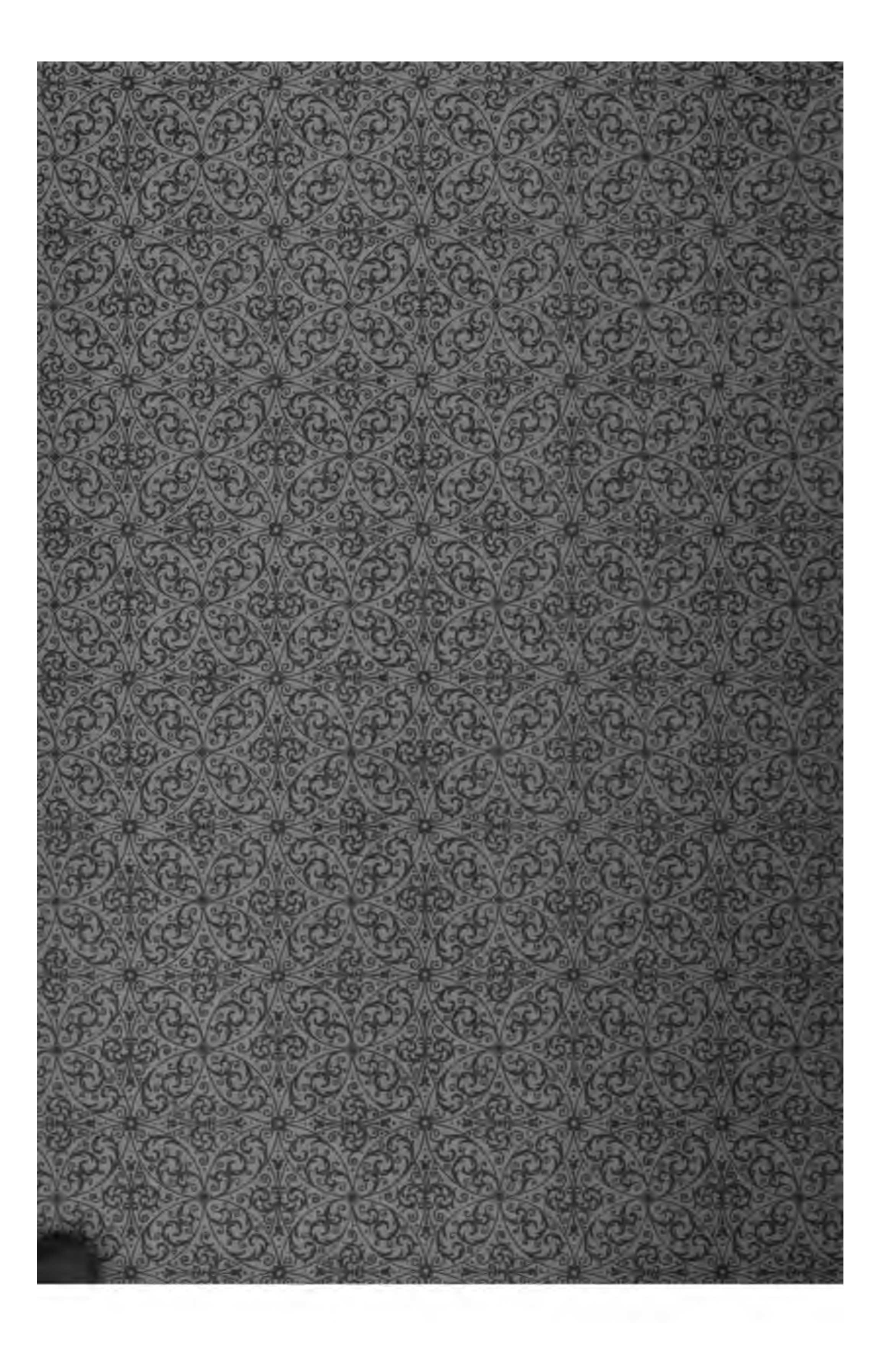
Professor an der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien.

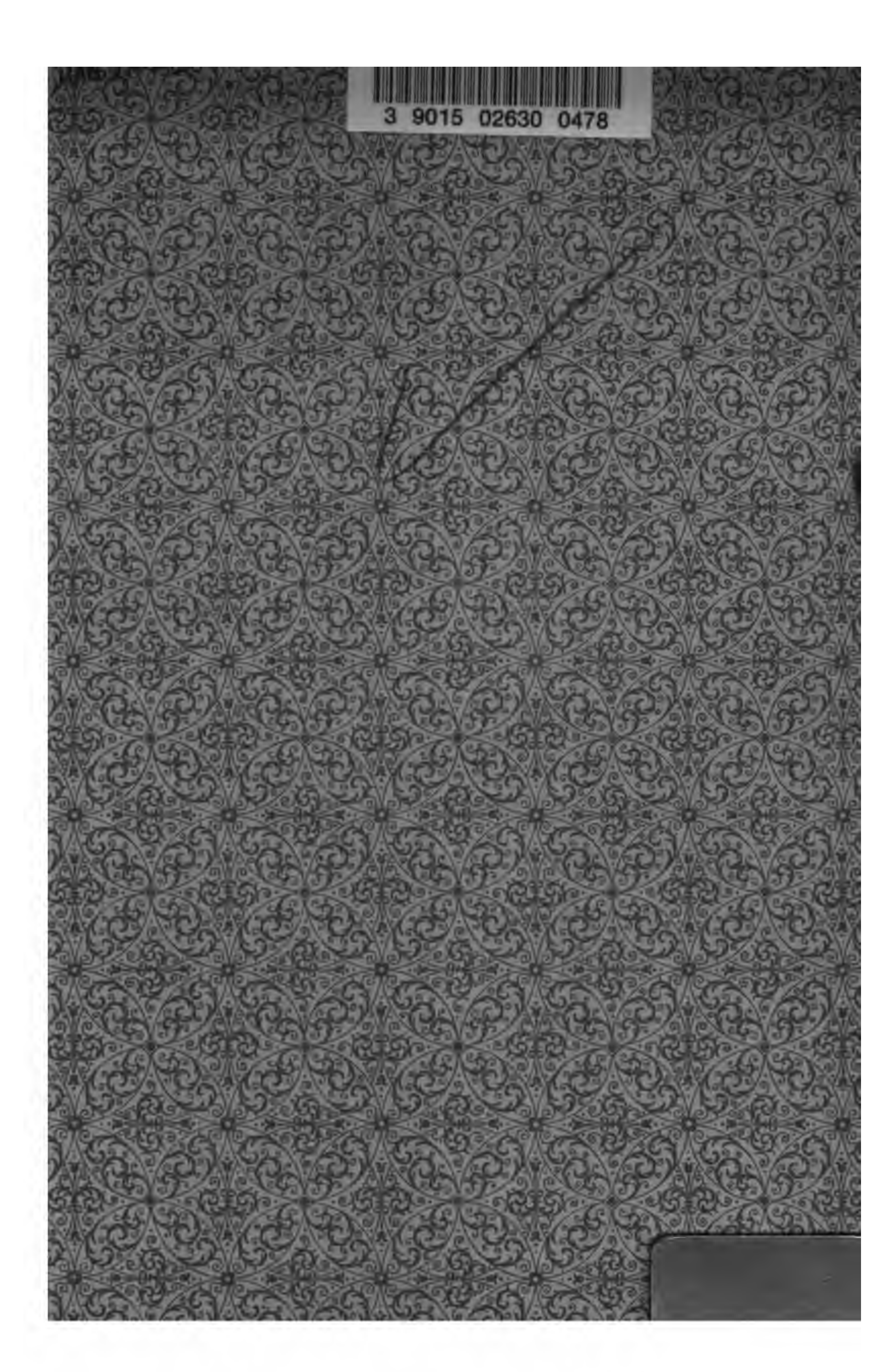
Mit 120 in den Text gedruckten Abbildungen.

Preis Mk. 8,—.

Buchdruckerei des Waisenhauses in Halle a. S.






3 9015 02630 0478

